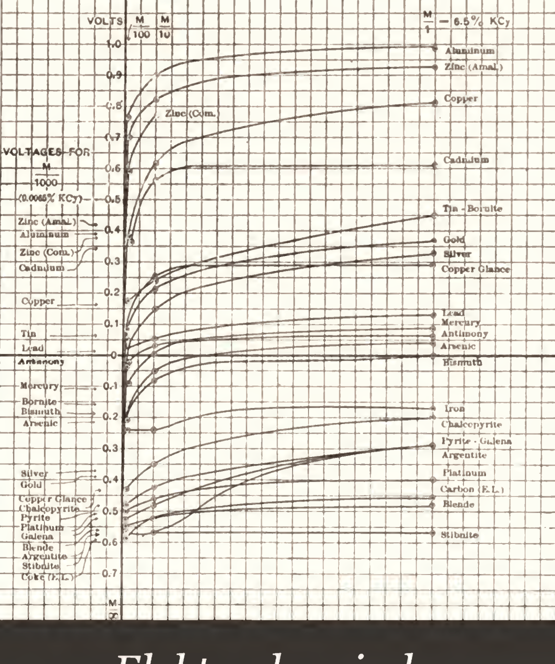
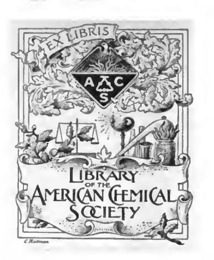
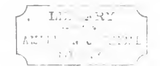
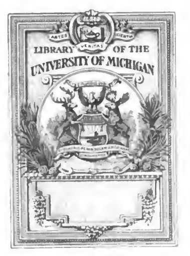


Elektrochemische Zeitschrift


EX LIBRIS
A C S
LIBRARY
OF THE
AMERICAN CHEMICAL
SOCIETY




ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN



Elektrochemische Zeitschrift.

Organ für das Gesamtgebiet

der

Elektrochemie, Elektrometallurgie, für Batterien- und Akkumulatorenbau, Galvanoplastik und Galvanostegie.

Redakteur: **Dr. A. Neuburger.**

VIII. Jahrgang.

1901/1902.

Berlin W. 35.

M. Krayn, Verlagsbuchhandlung.

Sachregister*).

*) Artikel mit mehreren Schlagwörtern in der Ueberschrift sind unter jedem derselben aufgeführt.



Autorenregister.

Verlag von M. Krayn, Berlin W. — Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 1. 1. April 1901.

DIE KOMMERZIELLE ELEKTROLYSE DES WASSERS.

Von *W. Dürer.*

Die Elektrolyse des Wassers, welche im Laboratorium sehr einfach scheint, bietet jedoch gewisse Schwierigkeiten, wenn sie für die Industrie angewandt wird. Zunächst muss man die Mischung des Sauer- und Wasserstoffs, welche sich an den beiden Elektroden entwickeln, vermeiden. Die Einführung eines Diaphragmas vermehrt so den Zellenwiderstand, dass die Wirksamkeit des Apparats sehr reduziert wird. Nimmt man die nötige Spannung für die Wasserzersetzung zu 1,49 Volt an, so folgt daraus, dass, wenn wegen des Diaphragmas 5 Volt verlangt werden, die Kraftwirkung (selbst mit theoretischer Stromkraft) um 29% herabsinkt. Ein weit sparsameres Verfahren beruht auf der Benutzung metallischer Septen. Diese trennen die beiden Gase vorzüglich und wirken wie Zwischenelektroden. Der Spannungsabfall von der Anode zu einer Seite des Septums ist zur Wasserzersetzung nicht ausreichend, und der von der andern Seite desselben zur Kathode ist ebenso ungenügend. Deshalb findet auf beiden Oberflächen des metallischen Septums keine Befreiung der Produkte der Elektrolyse statt, sondern sie ist nur auf die Elektroden beschränkt. Es ist klar, dass, wenn durch einen Unfall die Spannung steigt, eine Gefahr für das als Elektrode wirkende Septum vorhanden ist und die Produkte der Elektrolyse vermischt werden. Man fand, dass in der Praxis Eisenelektroden in einem schwach alkalischen Bad am geeignetsten sind; Aetznatron ist dem Aetzkali wegen seiner Billigkeit vorzuziehen; es wird als eine 14prozentige Lösung benutzt. Eine Schwierigkeit beim Betrieb kann durch den Niederschlag einer Schicht Alkalikarbonats auf den Elektroden verursacht werden, welches der Absorption von CO_2 durch den Elektrolyt aus der Luft zuzuschreiben ist. Dies wird durch Bedecken der wasserhaltigen Flüssigkeit mit einer Mineralölschicht vermieden. Hierbei ist es interessant, zu bemerken, dass dieselbe Schutzwirkung durch eine Schicht von Wasserdampf gewährt wird, welche bei hoher Temperatur des Elektrolyts eintritt. Wenn die Temperatur jedoch bis 10° C. herabsinkt, findet eine Absorption von CO_2 schnell statt.

Eine der Hauptverwendungen der Elektrolyse des Wassers ist die Herstellung des Wasserstoffs für Luftballons. Für militärische Zwecke ist es wesentlich, dass das Gas annähernd rein ist, um die Ballongrösse zu reduzieren, welche nötig ist, um ein gegebenes

Gewicht zu heben und um die Anzahl der nötigen Gascylinder zum Aufblähen des Ballons zu vermindern. Der durch die Wirkung der Schwefelsäure auf Eisen erhaltene Wasserstoff wiegt fast zweimal mehr wie reiner Wasserstoff, bezw. 160 g per cbm, statt 89 g; elektrolytischer Wasserstoff kann in gewöhnlichem Betrieb mit 107 g per cbm erlangt werden. Um Wasser in grosser Menge zu elektrolysieren und Strom aus einer entfernten Wasserkraft zu entnehmen, ist es meist nötig, einen Wechselstrom in Gleichstrom umzuwandeln. Motor-Transformatoren sind für eine elektrolytische Gleichstromanlage vorzuziehen, weil letztere einen Strom liefert, dessen Hauptspannung von einer Niederspannung und einer Spannung über die, welche gefährlich ist, abhängt. Die niedrige genügt für die Elektrolyse nicht; die hohe zerstört die richtige Funktion des zwischengeschalteten Leitungsdiaphragmas und liefert gemischte Gase.

Es giebt zahlreiche kleine Apparate, welche den Betrieb der Anlage glatt und sicher gestalten. So wird das spezifische Gewicht des Gases durch ein von Bassani erfundenes Instrument gemessen, welches aus einem Gasometer besteht, der das Gas bei einem bestimmten Druck durch eine Normalöffnung liefert. Der Ausströmungskonsum ist proportional der Quadratwurzel der Dichte und gestaltet dadurch eine Messung der Gaseigenschaft. Der Apparat wird durch eine elektrische Vorrichtung, welche die Zeit des Gasausflusses registriert, automatisch gemacht. Die Reinheit des Wasserstoffs wird auch durch Passieren über erhitzten Platinschwamm reguliert, welcher eine Explosion verursacht, wenn eine bestimmte Sauerstoffmenge zugegen ist. Wenn besonders reine Gase verlangt werden, können die rohen Produkte von dem Voltameter durch Hindurchgehen durch eine rotglühende Röhre und Kondensation des Wassers aus dem Ueberschuss O oder H (wie es der Fall sein kann) gereinigt werden.

In Rom existiert eine Fabrik für die Wasserelektrolyse, welche 0,086 cbm Wasserstoff pro PS-Stunde herstellen kann; eine Fabrik in Brüssel liefert 0,12 cbm bei derselben Kraftleistung. In Rom, wo das Kilowattjahr 96,60 Fr. kostet, ist der Preis für 1 cbm Wasserstoff und $^1/_2$ cbm Sauerstoff 20 C., wobei Zinsen und Entwertung der Anlage gering sind. Die Anlagekosten einer Installation von 100 PS, welche ihren Strom aus einer Centrale enthält, sind 110000 Fr.

Die mögliche Verwendung der Produkte der Wasserelektrolyse ist zahlreich. Besonders ist sie für Knallgasgebläse, welche jetzt verschiedentliche industrielle Anwendung finden, gut geeignet. Das autogene Löten der Elektroden von Akkumulatoren und besonders des Bleies, sowie das autogene Löten des Aluminiums, welches durch Verwendung einer grossen Wasserstoffmenge in der Gebläseflamme ausgeführt werden kann, sind als Beispiele anzuführen. Es ist konstatiert worden, dass Aluminiumflächen so leicht wie gewöhnliche verzinnte Massen zusammengefügt werden können. Wasserröhrenkessel können ebenfalls durch Knallgasgebläse ausgebessert werden, und Trolleydrähte sind gleichfalls durch diese Form der Lokalheizung zu behandeln. Für Militärballons ist elektrolytischer Wasserstoff dringend notwendig, und der chemische Prozess der Gaserzeugung ist für diesen Zweck fast als veraltet anzusehen. Der einzige Fehler dieses reinen Wasserstoffs ist seine Geruchslosigkeit, und deshalb zeigt er keine Leckage an; die Hinzugabe von Mercaptan beseitigt jedoch diesen Uebelstand. Die Kosten der Oxyhydrogen-Beleuchtung sind gering und mit andern Systemen, welche Pressgas benutzen, gut zu vergleichen. Das richtige Hydrooxygen-Licht kann überall benutzt werden, aber die Verwendung eines zu erhitzenden, feuerfesten Materials ist eine Schwierigkeit; Wasserstoff kann unter einem Welsbach-Mantel verbrannt werden; Sauerstoff kann mit Benzin vergast und in einem gewöhnlichen kleinen Strahlbrenner verbrannt werden.

Die Benutzung des elektrolytischen Sauer- und Wasserstoffs für erhitze Glasöfen verspricht Erfolg; denn um diese hohen Wärmequellen, welche gewöhnlich zu kostspielig sind, beginnen sich mehrere gewöhnliche Heizsysteme erfolgreich zu bewerben. Es wird sogar behauptet, dass Calciumcarbid durch Benutzung von Knallgasgebläsen ökonomisch hergestellt werden kann, aber hierzu sind sicherlich noch viele Versuche nötig.

ÜBER DAS PRINZIP DER NATÜRLICHEN ELEKTRISIERUNG.

Von *Max Frank*. (Schluss.)

Ueber die Unterschiede zwischen der osmotischen und der thermoelektrischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung. (Elektrizitätserregung durch molekulare Prozesse.)

Da einerseits manche Punkte, auf welche die Konsequenzen des Prinzipes einer negativen Ladung aller Körper führen, klarer hervortreten, anderseits aus den folgenden Betrachtungen auch die Notwendigkeit hervorgeht, zu unterscheiden zwischen Potentialen, die nur während der Ruhe bestehen, und solchen, die nur mit der Bewegung von Elektrizität oder ponderabler Materie auftreten, so sei, ausser dem früher schon Angeführten, noch folgender Vergleich durchgeführt zwischen unserem Prinzip und dem von Nernst gegebenen zur Lösung desselben Problems.

Die Erscheinungen der Elektrizitätserregung durch molekulare Prozesse sind durch Nernst in ein System gebracht worden, in welchem die wichtigste und leitende Idee die ist, welche sich in den Begriff »elektrolytische Lösungstension« oder »Ionisierungsdruck« verdichtet, d. h. fortgesetzte Elektrizitätserregung durch zwei Metalle und einen Elektrolyten ist verbunden mit fortgesetzter Abgabe des einen Stoffes in Form von Ionen in einen anderen hinein. In der Ruhe besteht zwischen jenen zwei Metallen und dem Elektrolyt je eine Potentialdifferenz, die auszudrücken ist durch $K \lg \frac{P_1}{p}$ bezw. $K \lg \frac{P_2}{p}$, falls p der osmotische Druck des gelösten Metalles, P der dem entsprechenden Metall im homogenen Zustand zukommende Druck, der Ionisierungsdruck. Ausserdem ist $K = RT$, worin R die Gaskonstante der Boylesschen Formel, T die absolute Temperatur.

Die Anhänger dieses Systems glaubten dann, dass sich auch die Reibungselektrizität ihren Anschauungen unterordnen lasse. (Rieeke, Lehrbuch der Physik II S. 347). Seitdem aber meine Abhandlung das thermoelektrostatische Potential erschienen ist, haben sie diesen Standpunkt verlassen (Coehn, Ueber ein allgemeines Gesetz der Elektrizitätserregung).

Im ptolemäischen Weltsystem war die leitende Idee, die Erde ruhe. Die Aufgabe der Wissenschaft war es dann, die wahrgenommenen Bewegungen der Sterne mit diesem Gedanken in Uebereinstimmung zu bringen. So bei Nernst alles mit der Formel $K \lg \frac{P}{p}$.

Wir dagegen fassen als fundamentale Erscheinung den Voltaschen Fundamentalversuch auf, und die leitende Idee ist, dass dieser als rein thermoelektrisches Phänomen zu deuten ist, und wir sagen, zwischen zwei Metallen sei in der Ruhe nicht die geringste Potentialdifferenz vorhanden, sondern nur eine Verschiedenheit der Ladung, d. h. der elektrischen Intensitäten bei gleichem Potential.

Im Nernst'schen System ist die Energie chemische, die sich in elektrische umsetzt, und zwar bleibt der Uebergang der beiden Energieformen in einander unbegreiflich, in unserem System setzt sich thermische Energie um, indem diese sich zuerst Aetherdruck erzeugt, der die Arbeit leistet. Nernst's System sucht die Erscheinungen »elektrochemisch« zu beherrschen, unseres sie »thermoelektrisch«.

Der Nernstsche Druck treibt Ionen aus dem Metall heraus, der unsrige treibt den Aether von einem Metall zum andern.

Nach Nernst müssen die Atome aus einem Körper heraus, nach unserem Prinzip müssen sie darin bleiben, damit sie elektrizitätserregend wirken.

Nach Nernst wäre dessen spezifischer Druck P, der einem Körper als Glied eines Körperpaares (Metall, Elektrolyt) zukommt, ein Druck ausgeübt von ponderabler Masse. Unser Druck ist notwendig Aetherdruck, und nur als solcher bewirkt er elektrische Erscheinungen (er ist direkt einem elektrischen Potential äquivalent). Ein Druck ponderabler Masse thäte dies nicht.

Jedoch schreiben wir einem Körper nicht einen spezifischen Druck zu, sondern ein bestimmtes Potential, und die Frage, wie dieses Potential, das wir den Körpern zuschreiben, mechanisch zu deuten sei, ja, ob dergleichen überhaupt möglich, ob es ein mechanisches Aequivalent besitze, also ob ihm eine der mechanischen Grössen Arbeit, Geschwindigkeit, Druck etc. äquivalent sei, rangiert erst in allerletzter Reihe der hier zu beantwortenden Fragen. Es wäre sogar ziemlich nebensächlich, ob eine derartige Relation überhaupt existiert; ja, mir wäre es sogar lieber, wenn Potential nicht einem

Druck, sondern einer anderen Grösse, z. B. der mittleren Oscillationsgeschwindigkeit der Moleküle proportional wäre; auch diese mechanische Grösse ist unabhängig von Form und Grösse eines Körpers von bestimmter Temperatur (und für denselben Körper wäre das Quadrat jener Grösse proportional der absoluten Temperatur), aber die genaue Verfolgung der Sache durch die Logik lehrt, dass dies nicht sein kann, leider, denn dann brauchte ich mich nicht nur über diesen Punkt, sondern wahrscheinlich garnicht herumzustreiten.

Der Sinn der Elektrisierung wird bei Nernst nicht von der Grösse jenes Druckes bestimmt, also nicht eindeutig durch seine Formel $K \lg \frac{P}{p}$, sondern einerseits von der chemischen Natur des Stoffes, in welchem der Druck vorhanden ist und von der chemischen Natur des Stoffes, welcher den ersten begrenzt. Der Sinn der Elektrisierung wird nämlich bestimmt von dem Ladungssinn postulierter monopolarer Ionen, welche das Metalt in den Elektrolyten treiben soll.

Der unsrige Druck bestimmt dagegen stets eindeutig den Sinn der Elektrisierung, insofern als ein Körper negativ elektrisch erscheint gegen seine Umgebung, wenn diese einen kleineren Aetherdruck als er erzeugt. Hier liegen die unversöhnlichen Diskrepanzen unserer Prinzipien, was die qualitative Seite anbelangt und denjenigen Teil der quantitativen, welche sich auf den Sinn der Elektrisierung bezieht.

Die Nernst'sche Theorie der galvanischen Stromerzeugung soll mit dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik in Uebereinstimmung sein, die unsrige ist dies auf keinen Fall. Es ist also ganz gleich, ob monopolare Jonen den Streitpunkt bilden, oder die Druckgrösse, oder die logarithmische Formel, oder der Sinn der Elektrisierung, hier sagt unsere Theorie, ohne auf jede Spezialität einzugehen, etwas ganz anderes aus. Dies muss man aber auch ohne Theorie schliessen. Denn die absorbierte Peltier'sche Wärme, welche bei Anstellung des Volta'schen Fundamentalversuches verschwindet, bildet ein vollständiges Aequivalent zu der entstehenden Energie des Voltastromes. Würde sich also ausserdem eine noch so geringe chemische Energie in elektrische umsetzen oder überhaupt frei werden, so könnte diese nicht mehr im Voltastrom als elektrische Energie auftreten, sondern müsste notwendig auf andere Weise zu verschwinden suchen.

Was die absolute Grösse der Potentialdifferenz anbelangt, so wäre unter der Voraussetzung, dass bei Aenderung des osmotischen Druckes die Kapazität des Systems konstant bliebe, also vor allem keine Aenderung der paralysierenden Schicht einträte, die Aenderung der Potentialdifferenz nach unserem Prinzip, proportional der Aenderung des Druckes zu setzen.

Nernst jedoch behauptet in seinem Referat über Berührungselektrizität (S. VII), seine Formel habe sich, bei daraufhin gerichteten Prüfungen bewährt. Wären wirklich direkte Messungen gemacht worden, so wäre selbst bei annähernder Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungen und der logarithmischen Formel noch folgendes zu überlegen: Sei E das mechanische Kraftäquivalent für 1 Volt. Der Druck im Metall P_1, im reinen Lösungsmittel das Elektrolyten P_2, und wird die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt mit P bezeichnet, so ist also nach unserer Theorie: $P = P_1 - P_2$; es sei nun in einem speziellen Fall

$$\text{I)}\quad P = P_1 - P_2 = E,$$

ausserdem möge durch Lösung des Stoffes, aus welchem die Elektrode besteht, der Druck p zu P_2 hinzukommen, so wird also bei unveränderlicher Kapazität des Systems:

$$\text{II)}\quad P = P_1 - (P_2 + p) = (P_1 - P_2 - p) = (E - p)\,\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2} = \frac{E - p}{E}\ \text{Volt}.$$

Nun seien E und p nicht stark von einander verschieden. Dann kann man, da $\lg(1 + x)$ für Werte von x, die gegen 1 sehr klein sind, $= x$ gesetzt werden kann, da man sich dann in der Reihenentwicklung des Ausdruckes auf das erste Glied beschränken darf, gewisse Umformungen vornehmen. Es wird dann $\frac{E - p}{E}$ nicht sehr verschieden sein von $\frac{E - p}{p}$ und dieses selbst klein gegen 1. Dann kann man es aber nach obiger Bemerkung angenähert setzen $= \lg\left(1 + \frac{E - p}{p}\right) = \lg \frac{E}{p}$; also besteht folgende Relation:

$$P = (E - p)\,\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2} = \frac{E - p}{E}\ \text{Volt} = \lg \frac{E}{p}\ \text{Volt}$$

Sei nun $P \gtrless (E - p)$ also

$$P = +a + (E - p)\ \text{Dyn}$$

$$= \frac{+a + E - p}{E}\ \text{Volt}$$

und setzen wir

$$\frac{a}{E} = + \lg x, \text{ so folgt:}$$

$$P = \lg \frac{E}{p} + \lg x.$$

Dies giebt je nach Wahl des Vorzeichens:

$$\alpha)\ P = \lg \frac{Ex}{p};\ \beta)\ P = \lg \left(\frac{E}{x}\right) \frac{1}{p}$$

(Ex) bezw. $\left(\frac{E}{x}\right)$ wäre dann das, was Nernst als Lösungstension interpretiert hat.

Die allgemeine Form für die angenäherte Beziehung, welche für die Potentialdifferenz gilt, ist also:

$$\text{III)}\ \varepsilon = (P - p)\ \text{Dyn} = \frac{P-p}{\varepsilon}\ \text{Volt} = \lg \frac{P^1}{p}\ \text{Volt}.$$

Da $\lg \frac{P^1}{p}$ Volt nur angenähert den Wert P—p Dyn wiedergiebt, so entsteht die Frage, wo liegen die Giltigkeitsgrenzen. Nähert sich p einem so kleinen Wert, so liefert die logarithmische Formel $\varepsilon = \infty$, während doch wirklich ein endlicher Grenzwert sich herausstellen muss. Dagegen könnte sich die logarithmische Formel bei kleinen Potentialdifferenzen, wo also P—p klein ist, ganz gut bewähren. Man sieht auch aus $\varepsilon = P - p$, dass sich bei Vergrösserung von p das Vorzeichen von ε umkehren kann. Nach Nernst sollte jedoch die Umkehrung dadurch bewirkt werden, dass nun der Elektrolyt Ionen, und zwar gerade + Ionen, in das Metall zu treiben beginnt, was offenbar eine geheimnisvolle Wechselbeziehung zwischen Metall und Elektrolyt wäre. Jedoch gilt für starke Vergrösserung von p die Formel P—p nicht mehr, aber nicht aus mathematischen, sondern physikalischen Gründen, weil eben der osmotische Druck (eingeprägtes Potential) nicht proportional der Konzentration wächst, sondern stärker; auch hängt p von den Dimensionen der Moleküle ab, nicht von der Konzentration allein. — Weiterhin ist nach unserem Prinzip für die Erzeugung des Stromes in dem Mechanismus der fortgesetzten Stromerzeugung die weitaus wichtigste Voraussetzung, dass eine Ventilwirkung stattfindet. Auch Maxwell war sich vollständig klar, dass zur Erzeugung eines einseitig gerichteten Stromes etwas derartiges nötig sei, aber bei den anderen Theoretikern über Stromerzeugung findet sich von ihr und ihrer Bedeutung nicht die Spur einer Ahnung. Der elektrische Uebergang zwischen Metall und Elektrolyt findet also nur discontinuierlich statt. Nach Nernst continuierlich.

Nach unserer Theorie tritt zuerst ein Strom, dann ein chemischer Prozess (Elektrolyse) im galvanischen Elemente auf, genau wie nach der älteren Kontakttheorie. Während aber die letztere weder die Ursache des primären Stromes, noch die Energie angeben konnte, welche infolgedessen irgendwo verschwinden muss, kann es die thermoelektrische Theorie der Kontaktelektrizität. Nach der chemischen Theorie, wozu auch die Nernst'sche gehört, tritt zuerst chemische Veränderung, dann eim Strom ein.

Die chemische Theorie der Stromerzeugung kann sich von der Wärme sich erwärmender Elemente schlecht Rechenschaft geben, indem sie nicht angeben kann, warum der freiwerdende Bruchteil der Energie sich nicht in elektrische umsetzen kann und warum er, der doch schon chemische Energie gewesen sein soll, gerade in kalorische sich verwandelt. Warum spielt bei dieser Energieverwandlung gerade die absolute Temperatur eine Rolle? Nach unserer Theorie ist dies sehr einfach. Weil man es nämlich nur mit kalorischen Vorgängen zu thun hat, und wo die absolute Temperatur eine Rolle spielt, spielt die lebendige Kraft der bewegten Moleküle eine Rolle. Dies ist eine Erkenntnis, welche schon aus der allgemeinen Ansicht fliesst, dass Wärme eine Bewegung ist. Warum sollte die absolute Temperatur gerade bei der chemischen Energie eine Rolle spielen, nicht bei der optischen, elektrischen, mechanischen, akustischen? Warum soll gerade chemische Energie beim Volta'schen Fundamentalversuch verschwinden müssen und nicht mit demselben Recht mechanische, optische etc.?

Nach Nernst ist nur elektrolytische Lösung massgebend; es könnte also die Lösung, solange sie nicht elektrizitätserregend wirkt, das »Molekularphänomen«, unter Wärmeabsorption vor sich gehen, und das schadete auch dem »Ionenphänomen«, dem Lösungsvorgang unter Elektrizitätsentwicklung weiter nichts, hätte für die Nernst'sche Theorie weiter keine Bedeutung. Da aber ein solcher Fall dem Prinzip der Erhaltung der Energie widerspräche, so muss sie weiter schliessen, dass sich nur solche Elektroden elektrolytisch lösen, bei denen der ohne Elektrizitätserregung sich abspielende parallele Vorgang gleichzeitig mit Wärmeentwick-

lung stattfindet, um die Energie zu erhalten, die im andern Falle den Strom giebt.

Nach Nernst stammen die Ladungen beim Fundamentalversuch von Ionen her. Nach uns spielen Ionen dabei überhaupt keine Rolle, sondern die Ladungen sind Drucke bezw. Spannungen im Aether.

Nach Nernst müssen dann überhaupt alle elektrischen Ladungen Ionenladungen sein, und wo man winzige Elektrizitätsmengen auf grossen Flächen verteilt findet, müssten die Ionen ihre Dimensionen ins Ungeheure vergrössert haben.

Man sieht, dass für alle die angeführten Erscheinungen einerseits die Nernst'sche Theorie keine Rechenschaft ablegen kann, und sich anderseits Schwierigkeiten auftürmen, von denen nicht abzusehen ist, wie sie zu lösen sind. Sie leitet also nicht einmal zu neuen, experimentell angreifbaren Fragen, sondern müsste dies alles der Wissenschaft der Zukunft überlassen.

Mit dem Ionisierungsdruck ist also das Problem nicht gelöst. Ich wähle den Ausdruck Ionisierungsdruck um so lieber, als man auch von einer ionisierenden Kraft des Lichtes spricht, welcher Ausdruck nichts weniger zur Erhellung noch dunkler Vorgänge beiträgt, als obiger, und gerade wie dieser eher geeignet ist, das Denken einzuschläfern als anzuregen. Denn er ist eine ebenso dunkle Qualität, wie es sind horror vacui, fernewirkende Anziehungskraft, Phlogiston, Lichtteilchen, elektrisches Teilchen, Elektron etc. Solche dunkle Qualitäten sind für die Naturwissenschaft dasselbe, was Sagen und Mythen für die historischen Wissenschaften sind.

Wie schwierig überhaupt das Problem ist, das durch den Volta'schen Fundamentalversuch gegeben ist, geht deutlich hervor aus den Erörterungen von Lord Kelvin über Kontaktelektrizität (Wiedemann, Annalen, Beiblätter 1899, No. 6). Wäre das Problem durch Nernst gelöst, so wurde sich ein so einsichtsvoller Mensch wie Lord Kelvin sicherlich nicht in solch problematischen Gedanken ergehen. Der fundamentale Gedanke, dass zwischen zwei in Berührung stehenden Metallen weder an der Kontaktstelle noch an der Grenze Metall, Luft irgend ein Potentialsprung besteht, worauf ich das grösste Gewicht lege, existiert für Lord Kelvin gar nicht.

Was der Luftwiderstand gegen die Erkenntnis der Gesetze des freien Falles gethan, das haben die Oberflächenschichten gegen die Erkenntnis der Gesetze des Fundamentalversuches gethan. Dort wie hier konnten die Gesetze nicht studiert werden an den gegebenen Erscheinungen, denn sie waren zu verwickelt. Erst mussten Abstraktionen, wie der Tragheitsbegriff dort, eingeprägtes Potential hier, gebildet und mittels dieser aus dem Gewirre der Erscheinungen die wissenschaftlich bedeutsamsten herausgelöst werden.

Dagegen ist es das Verdienst von Nernst, dass es ihm nicht entgangen ist, dass man durch Hinzufügung eines Gliedes, an das von ihm entdeckte, die Diffusion regelnde Potential zu dem von Helmholtz hergeleiteten Ausdruck der Potentialdifferenz für Flussigkeitsketten kommt (alles auf verdünnte Lösungen bezogen). Ob dieses Glied durch Probieren gefunden oder durch physikalisch angehauchte Ueberlegungen, ist hier zwar nicht Nebensache, sondern vielmehr sehr wichtig, aber soviel ist gewiss, dass einen strengen Denker die Nernst'sche Zugabe an physikalischen Ueberlegungen zu jenem Glied kaum befriedigen durfte, und dass von unserem Standpunkt aus, und nach unserer Ansicht der Sachlage sich die Nernst'sche Formel auch nur haltbar erweist, solange die Helmholtz'sche Formel nicht zusammenfallt. Diese gründet sich nun auf das Carnot-Clausius'sche Prinzip. Dieses ist nun nicht allgemein giltig, und ob es für den vorliegenden Fall giltig ist, war zu der Zeit, als Helmholtz jene Formel herleitete, noch zweifelhaft, und dessen war sich Helmholtz bewusst. Denn er hat in der That jene Formel nicht deswegen aufgestellt, um etwa vielleicht das berühmte »Volta'sche Problem« in einem speziellen Falle zu lösen, sondern »um seine thermodynamischen Theoreme zu prüfen«.

Ich lege Gewicht auf diese Thatsachen, denn daraus geht hervor, dass die bewegende Idee, welche zur Aufstellung der Nernst'schen Formel führte, von Helmholtz herstammt, und die Helmholtz'schen Entwicklungen bilden wohl auch das Ruckgrat für den Glauben, dass jene Formel auch für den statischen Zustand gelte.

Dies ist nun nicht der Fall. Nernst hat sich also in Bezug auf die Bedeutung des genannten Gliedes geirrt. Die Formel $RT \lg \frac{P}{p}$ führte denn auch, auf Fälle angewandt, die nicht mehr in ihrem Giltigkeitsbereich liegen, ebenso wie das Poynting-sche Theorem, das Carnot-Clausius'sche Prinzip zu unrichtigen Folgerungen. Nicht mehr in ihrem Giltigkeitsbereich liegt eben der statische Zustand, der Fall, wo eine

Potentialdifferenz ohne Bewegung von Ionen rein statisch, aufrecht erhalten sich vorfindet. Sie weckte offenbar zuerst das Bedürfnis nach anschaulicher Klarlegung der physikalischen Verhältnisse, die ihr zugrunde liegen sollten, und da man bis auf meine Abhandlung: »Das thermoelektrische Potential«, einen Potentialwert wie eine Energiegrösse betrachtete, dem eine lokalisierte Energie entspräche, so glaubte man von einem »Sitz« der elektromotorischen Kräfte sprechen zu können. Da ausserdem die Herstellung jener Differenz, welche an der Grenze Metall, Elektrolyt ihren »Sitz« haben sollte, mit einer Ortsveränderung der Materie stets verknüpft sein sollte, so musste die Herstellung der Potentialdifferenz notwendig dadurch bedingt sein: also der Energieunterschied erzeugt durch die Ortsveränderung der Atome. Es musste daher mit dieser Energie wandern, und da die Atome unzerstörbar sein mussten, so konnte man sie als Knoten in der Energie[1]) bezeichnen. Damit konnte dann die Potentialdifferenz an der Grenze nicht nur formal, sondern auch begrifflich beherrscht werden. Zwei falschen Meinungen verdankt dieser Begriff also seine Geburt;

1. dass jener Ausdruck für den statischen Zustand gelte,
2. dass Potentialdifferenz = Differenz zweier lokalisierten Energiemengen gesetzt werden kann.

Damit aber glaubte man das Voltasche Problem gelöst und den »wissenschaftlichen Materialismus« überwunden zu haben, denn obige Formel hielt man für »die Zauberformel, die alles zu beherrschen gestattet«.

Ich halte dafür, dass diese Energieknoten es waren, die Ostwald zu der entschiedenen Stellungnahme veranlassten, inbezug auf die Realität dessen, was mit dem Begriff Energie gemeint ist. Die Energieknoten erklärten dann die »innere Energie eines Körpers« und die bewegten Atome fielen weg. Was Bewegung ist, bliebe unerklärt, es hätte keinen Sinn, sie begreifen zu wollen, es hätte überhaupt keinen Sinn, nach dem »Wesen der Energieverwandlungen« zu fragen, ebensowenig als es z. B. einen Sinn hat, nach dem Wesen der Verwandlung einer Form eines Lehmklotzes in eine andere, die man ihm giebt, z. B. Quader in Kugel. Ebenso sollte es mit den Energieformen sein. z. B. mit der Verwandlung der Wärme in Elektrizität.

Diese Meinung von der Realität der Energie, die man mehrfach antrifft, bietet gleichzeitig Gelegenheit, auf einen allgemein verbreiteten falschen Schluss aus dem Prinzip von der Erhaltung der Energie hinzuweisen. Man glaubt nämlich, es besage auch eine Konstanz der Energie der Zeit nach. Dies ist jedoch nicht darin enthalten. Es besagt nur, dass man bei jedem Prozess an einer Energieart soviel gewinnt, als man an der anderen verliert, es behauptet also nur die konstante Aequivalenz. Es ist ähnlich wie bei kommunizierenden Röhren, die sich in einem unendlich ausgedehnten Flüssigkeitsmeere befinden. Soviel Flüssigkeit man aus dem einen Schenkel herauspresst, soviel steigt in dem anderen mehr an. Man könnte also gerade so gut auch sagen, die Energie ist inkompressibel, als wie wenn man ihr Realität zuschreibt. Und wie aus dem Versuch mit den kommunizierenden Röhren nicht folgt, dass der Wassergehalt des ganzen Meeres konstant sein müsse, so folgt aus dem Prinzip von der konstanten Aequivalenz nicht die Konstanz der gesamten Energie der Welt.

Nehmen wir einmal an, es gebe »eigentlich« nur eine Energie, welche verschiedene »Formen« besitzen kann, so kann sich die gesamte Energie wohl vermehren, aber hat sich in einem gegebenen Fall die eine Form vermehrt, so auch diejenige andere, in welche man sie etwa überführt, der Aequivalenzwert aber bleibt derselbe. Angenommen, »die« Energie wäre bewegter Aether, so kann sich dessen Geschwindigkeit vermehren und damit die Energie der Welt, aber die konstante Aequivalenz bleibt. Es wäre also besser, zu sagen, Prinzip von der Aequivalenz der verschiedenen Agentien der Natur. Dieser Ausdruck allein entspricht den experimentell veranschaulichbaren Verhaltnissen, und dieser Ausdruck ist auch weiter gefasst, er lässt eine Inkonstanz der Energie mit der Zeit zu. Dagegen enthält der Satz von der Konstanz der Energie implicite die Idee der Konstanz mit der Zeit, er sagt also mehr, als bis jetzt erfahren werden konnte.

Angenommen, A und B sind äquivalent und sei aus irgend einem Grunde möglich, dass beide einen Faktor λ besitzen, wodurch eine gewisse Eigenschaft der Energieform bestimmt sei, welche Eigenschaft für alle Energieformen mit dem λ-Massstab gemessen werden könnte. Das Spezifische der betreffenden Energieform sei aber der Grösse nach bei A durch A_1 bei B durch B_2 be-

[1]) Dr. Robert Pauli, Der erste und zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und der Vorgang der Lösung. Eine energetische Theorie des chemischen Moleküls. Berlin 1896, M. Krayn. S. 5 und S. 13.

zeichnet, so dass $A = \lambda_1 A_1$; $B = \lambda_2 B_2$. Sei dann $\lambda_1 A_1 = \lambda_2 B_2$ für alle Zeiten giltig. Wären nun A_1 und B_2 selbst konstant, dann wäre auch $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ konstant für alle Zeiten und somit für das gegebene Energiepaar. Das Prinzip von der Konstanz der Energie behauptet $\lambda_1 A_1$ konstant für alle Zeiten, während man doch nur behaupten kann $\lambda_1 A_1 = \lambda_2 B_2$ für alle Zeiten. Angenommen $B_2 = \mu A_1$, so ist μ das Aequivalent für die Einheit der Energieform für diejenige der Energieform B. Man hat es stets mit λA zu thun. λ hat für alle Energieen denselben Wert und unterliegt denselben Veränderungen. Die Energieen A sollen sich nach Ostwald in zwei Faktoren zerlegen lassen. Sie würden sich hiernach sogar in drei Faktoren zerlegen lassen. Wir kämen auf diese Weise vielleicht zu einem Prinzip der Entropievermehrung dritter Art, indem man ein Analogon zum Verhalten der Materie hätte: Bei gewissen Untersuchungen kann man sie als konstant betrachten, solange man zeitliche Verhältnisse nicht in Betracht zieht, z. B. bei Kreisprozessen, die sich über keine langen Zeiträume ausdehnen. Bei der Materie, diese als Konglomerat von Wirbelatomen aufgefasst, wüsste man aber den Grund jener Inkonstanz; er läge in der Reibung des Aethers. Aber wie sich die Veränderung des λ denken lässt bei der Energie, ist gar nicht einzusehen. Wenden wir obige Schreibweise auf den Fall der Materie an. m_1 und m_2 seien zwei qualitativ verschiedene Massen, wobei $m_1 = \lambda_1 a$

$m_2 = \lambda_2 b$.

Für immer könnte dann auf der Wage sein: $\lambda_1 a = \lambda_2 b$.

Es könnten weiter a und b konstant sein (z. B. Volumen des Wirbelringes), dann ist auch $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ = konstant, aber doch nicht $(\lambda_1 a)$!

Sind also zwei Energiemengen A und B äquivalent, so ist nach den gewöhnlichen jetzigen Anschauungen zu setzen $A = \eta B$, wo η das Aequivalent der Einheit der einen Energie für die andere ist. Die Gleichung würde aber nach dem Prinzip von der Konstanz der Energie sagen A = konstant für alle Zeiten. Dies ist nicht bewiesen.

Allgemein wäre zu setzen $\eta A = \lambda (\eta B)$, wo λ beliebige zeitliche Veränderungen erfahren kann, und dieses würde man niemals bemerken, wenn für alle Energieen oder Systeme λ denselben Wert hat, derselben Funktion in der Veränderung folgt. Es wäre dies etwas wie eine prästabilierte Harmonie zwischen den verschiedenen Energieen. Diese Betrachtungen wären, wie die metamathematischen, nur dazu da, begreiflich zu machen, wie das Prinzip von der Konstanz der Energie ein Spezialfall eines allgemeineren sein könnte. Gäbe es eine Energie, für welche λ nicht nur den gleichen zeitlichen Veränderungen unterliegt, sondern für welche λ sich beliebig vor- und rückwärts verändern kann, so machte diese eine Ausnahme.

ZUR THEORIE DER ELEKTROLYSE.

Von *Dr. Gustav Platner.*

In der genauern Beschreibung seiner Gasketten, welche im Jahre 1843 erschien, sagt Grove an einer Stelle: »Es ist indessen ein seltsamer Umstand, der einiger Beachtung wert ist, dass . . . . . alle physikalischen Hypothesen die natürlichen Vorgänge als Wirkungen von Materie und Bewegung darstellen. Diese beiden scheinen die ausgezeichnetsten, wenn nicht die einzigen Vorstellungen des Geistes bezüglich der Naturerscheinungen zu sein, und wenn wir versuchen, Zustände der Materie zu erklären oder zu verstehen, welche nicht offenbare Bewegungen sind, so reduzieren wir sie theoretisch oder hypothetisch auf solche: Die Sinne empfinden die verschiedenen Wirkungen von Schall, Licht, Wärme, Elektrizität u. s. w. Der Geist scheint aber nur fähig zu sein, sie blos als Arten der Bewegung zu begreifen. Ist dies nicht ein Argument dafür, dass alle physikalischen Wirkungen auf diese Begriffselemente zurückzuführen sind?« Es stände besser um die theoretische Begründung der Elektrolyse, wenn diese, auch von anderen Seiten (u. a. Wiedemann) oft genug geltend gemachten Gesichtspunkte etwas mehr Beachtung gefunden hätten.

Bezüglich der Rolle, welche die Metalle in den galvanischen Elementen spielen, lässt sich folgende Reihe aufstellen: K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Fe, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, »H«, Cu, As, Bi, Sb, Hg, Ag, (Pd, Pt, Au). In dieser Reihe markiert der Wasserstoff den Nullpunkt. Sie besagt, dass sämtliche vor H stehenden Elemente das Wasser an sich zu zersetzen vermögen und daher, wie man zu sagen pflegt, eine negative Ladung, d. h. Steigerung des Potentials, bei Einwirkung desselben annehmen; die hinter »H« stehenden können dagegen Wasser nur bei Energiezufuhr zerlegen und nehmen daher in diesem Falle eine positive Ladung an, d. h., ihr naturliches Potential nimmt ab durch die zu diesem Zweck stattfindende Energieabgabe. Man kann im letzteren Falle die Bildung von Hydroxyd auch ohne Gegenwart von Sauerstoff, wenn auch nur spurenweise, meist mit Sicherheit nachweisen. Die eintretende Verminderung des Potentials wird, sobald sie einen bestimmten Grad erreicht hat, von selbst das weitere Fortschreiten dieses chemischen Prozesses verhindern. Ob schon die blosse Tendenz zu einem solchen Potentialdifferenzen bedingt, bleibt fraglich.

Von irgend einem Gegensatz zwischen positiver und negativer Elektrizität kann daher keine Rede sein. Sie sind ebenso wie Kälte und Wärme nur graduell verschieden. Der Nullpunkt wird durch das Potential der Erde gegeben, ist also ein künstlicher. Dies ist der Standpunkt, zu welchem eine objektive Betrachtung der Energieverhältnisse führt und wie ihn ähnlich auch M. Frank in seinen Abhandlungen vertritt. Es giebt nur eine Elektrizität, das ist die negative. Zu dieser Ueberzeugung haben auch die Physiker, wenigstens zum Teil, wie unter anderen Lord Kelvin, sich schon durchgerungen. Das Prinzip, dass eine positve Ladung, also eine Abnahme des Potentials, mit Prozessen zusammenhängt, welche einen Energieverbrauch bedingen, dürfte allgemeine Giltigkeit haben.

Die obige Reihe der Metalle stimmt mit der kürzlich von Nernst aufgestellten überein und ist für das offene Element auch als zutreffend zu erachten. Für das geschlossene Element hingegen hat sie, wie nicht genug betont werden kann, eine ganz andere Bedeutung. In diesem findet an der Kathode keine Bildung von Metallhydroxyd mehr statt, sondern genau des Gegenteil, nämlich eine Zersetzung von solchem mit entsprechender Metallabscheidung. Es wird nämlich die an der Anode durch Metallauflösung gewonnene Energie durch den Schliessungsbogen der Kathode zugeführt, um hier die entsprechende Arbeit zu leisten. Damit ist auch das offene Element gegenüber dem geschlossenen genügend gekennzeichnet.

Ein weiteres wichtiges Problem, welches noch erörtert werden muss, betrifft die Leitfähigkeit der Elektrolyte und besonders deren Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen. Man findet in der Geschichte der Wissenschaft immer und immer wieder Beispiele dafür, dass von den Forschern eine Unsumme von Zeit und Muhe der Lösung von Fragen geopfert wird, wo man sich bei ruhiger Ueberlegung hätte sagen müssen, dass die dazu unbedingt nötigen Mittel und Kenntnisse gar nicht vorhanden waren. Auch für Hypothesen muss immer wenigstens eine genügende Basis da sein, sonst führen sie regelmässig auf Irrwege, und was man schon als gesicherten Besitz ansah, zerrinnt schliesslich wie eine »Fata morgana«.

Wenn wir eine genaue Kenntnis des Kraftespiels zwischen den Atomen bezw. Molekülen, besonders bei den chemischen Prozessen, hätten, wäre es ein leichtes, auch die Konstitution der Elektrolyte aufzuklären. Da man aber hier erst in den ersten Anfängen sich befindet, so muss man sich vorläufig damit begnügen, eine Anzahl allgemeiner Gesichtspunkte zu gewinnen. Diesen sichern Gang hatte denn auch die Forschung im allgemeinen innegehalten bis zur Aufstellung der Theorie der freien, geladenen Ionen. Es hatte sich herausgestellt, dass bei der Leitung bezw. Elektrolyse sich nur ein bestimmter Teil des gelösten Stoffes respektive Lösungsmittels aktiv beteiligt. Für diesen aktiven Teil wurde ein bestimmter Koeffizient α oder i in die Formeln eingeführt, und die Sache war damit formal erledigt. Es ergab sich ferner eine mehr oder weniger ausgedehnte Uebereinstimmung der gefundenen Werte für die Leitfähigkeit mit der chemischen Aktivität, ausserdem aber auch noch mit gewissen physikalischen Daten wie osmotischer Arbeit, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung. Indessen hätten die teilweise doch recht erheblichen Abweichungen schon davor warnen müssen, für alle diese Vorgänge nun ohne weiteres nur eine einzige Ursache zur Erklärung heranzuziehen.

Ein zweiter, noch schwerer wiegender Fehler war der, dass man nur dem gelösten Stoffe eine aktive Rolle zuwies und das Lösungsmittel als indifferent betrachtete, um dann doch schliesslich, sich dem Zwange

der Thatsachen fügend, auch für dieses eine gewisse Beteiligung zuzugestehen. Dass in diesem Zugeständnis nicht nur die ganze Hilflosigkeit, mit welcher die Theorie der elektrolytischen Dissoziation diesen Thatsachen gegenübersteht, sich offenbart, sondern dass auch dieselbe dadurch hinfällig wird, scheint man nicht einzusehen. Nimmt das Wasser an der Elektrolyse überhaupt einen Anteil, so ist dieser nicht beliebig, sondern hier geben die Thatsachen den Ausschlag. Da doch sonst die Anzahl der freien Ionen für die Leitfähigkeit massgebend sein soll, so wäre es absurd, zu behaupten, dass die normale, äusserst geringe Dissoziation desselben, die bei den Lösungen nach der Theorie sogar noch zurückgehen soll, zur Erklärung genügend sei für seine Zersetzung in gewissen Fällen. Einen Unterschied aber hier zu konstruieren zwischen den Ionen, welche die Leitung besorgen und denen, welche abgeschieden werden, ist eine durch nichts zu rechtfertigende Willkür. Die hohen Wärmetönungen, welche häufig die Verbindungen der Säuren und Basen und damit auch die der Salze mit dem Wasser zeigen und welche nach der Anzahl der zur Wirkung gelangenden Wassermoleküle zudem noch erheblich variieren, weisen mit Entschiedenheit auf eine starke aktive Beteiligung des letzteren hin, wofür sich auch Mendelejeff deutlich genug ausspricht.

Weiterhin war zu berücksichtigen, dass auch der Molekularzustand des Lösungsmittels Komplikationen bieten konnte. Unter anderem hatte das Studium der Oberflächenspannung zu dem Resultate geführt, dass speziell bei dem Wasser sich Molekularaggregate bilden. Es wurden diese Resultate dadurch erhalten, dass man die Oberflächenspannung γ des Molekularvolumens V in Kugelform betrachtete (Eötvös), die sog. molekulare Oberflächenspannung. Der Inhalt der Kugel ist

$$\frac{4}{3} r^3 \pi = V,$$

die Oberfläche

$$4 r^2 \pi = V^{\frac{2}{3}} \cdot \pi^{\frac{1}{3}} \cdot \sqrt[3]{36}.$$

Die Oberflächenspannungen pro cm^2 verhalten sich also wie die $\frac{2}{3}$ Potenzen der Volumina und die molekulare Volumenspannung ist:

$$V^{\frac{2}{3}} \cdot \gamma.$$

Es hat sich nun herausgestellt, dass der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenspannung

$$V^{\frac{2}{3}} \cdot \gamma = k (T - T_0)$$

(Eötvös) unabhängig von der speziellen Natur der Flüssigkeit ist, nämlich 2,27 respektive 2,12 (Ramsay und Shields) beträgt, während Wasser nur 0,9—1,2 ergab; daraus folgt eine Assoziation der Wassermoleküle. Ueber die Ursachen einer solchen habe ich mich in der »Mechanik der Atome« geäussert.

Zieht man aus dem bisher angeführten Thatsachenmaterial das Resultat, so lässt sich sagen:

1. Die Elektrolyte wie die Lösungen der Säuren, Basen und Salze enthalten einen in seiner Menge von Konzentration, Temperatur u. s. w. abhängigen aktiven Bestandteil, welcher bei der Elektrolyse und gewissen physikalischen Erscheinungen in Wirksamkeit tritt.

2. Hieran sind sowohl der gelöste Stoff, als auch in mehr oder weniger erheblichem Grade das Lösungsmittel (Wasser) beteiligt.

Ebenso, wie ein tönender (oder überhaupt schwingender) Körper andere nur unter ganz besonderen Bedingungen (Resonatoren) zum ausgiebigen Mitschwingen bringt, so sind auch die in einem aus heterogenen Stoffen zusammengesetzten Medium (Elektrolyten) enthaltenen Bestandteile in ganz verschiedenem Grade befähigt, die kinetische Energie der Elektrizität anzunehmen. Bei den Metallatomen liess sich aus ihren besonderen Eigenschaften (freie Beweglichkeit) hierfür eine Erklärung gewinnen, für die übrigen Bestandteile bedarf dieser Punkt noch der weiteren Aufklärung, und muss man sich vorläufig mit ihrer thatsächlich festzustellenden verschiedenen Aufnahmefähigkeit (Kapazität) für die elektrische Kraft begnügen. Auch für die Abhängigkeit dieser Erscheinungen von den äusseren Umständen steht eine ausreichende Erklärung noch aus. Ganz analoge Ergebnisse liefert eine Betrachtung der photochemischen Erscheinungen von diesem Gesichtspunkte aus, worüber ich anderwärts (Photographischer Almanach 1901) ausführlich mich geäussert habe.

3. Bei den Salzen findet bei der Auflösung in Wasser eine Spaltung in Säure und Basis statt, zwischen denen durch die sogenannte Neutralisation nur ein lockerer Zusammenhang hergestellt wird. Die physikalischen Eigenschaften, speziell das Verhalten bei der Elektrolyse, ergeben sich somit additiv aus zwei Komponenten, deren einer nur von der Säure, der andere nur von der Basis abhängt.

4. Der Wasserstoff des aktiven Bestandteils zeigt hierbei, abweichend von seinem sonstigen Verhalten, eine entschiedene Aehnlichkeit mit den Metallen, ebenso wie er auch bei gewissen chemischen Prozessen einen deutlich metallischen Charakter erkennen lässt.

Die proteusartige Natur des Wasserstoffs, welche ihn zu einem chemisch sehr wirksamen Körper macht, ist für die Elektrolyse von grosser Bedeutung. Wenn man sieht, wie er der einzige Stoff ist, welcher ausser den Metallen an der Kathode primär abgeschieden wird, so erscheint es auch ohne sein übriges chemisches Verhalten gerechtfertigt, ihm in diesem Falle metallische Eigenschaften zu vindizieren. Durch Daniell hatte bekanntlich die Anschauung Aufnahme gefunden, dass der in gewissen Fällen, z. B. bei der Elektrolyse der Alkalisalze, an der Kathode auftretende Wasserstoff sekundären Prozessen seine Entstehung verdanke. Indessen zwangen die hiermit nicht übereinstimmende Stärke der Polarisation, Zersetzungsspannung und thermochemischen Messungen zur Aufgabe dieser Idee, wie schon früher erwähnt wurde. Der Wasserstoff konnte nur primär abgeschieden sein, also übte die Elektrizität auf ihn eine ähnliche Wirkung, wie sonst nur auf die Metalle. Als weiteres Ergebnis meiner Auseinandersetzungen möchte ich daher vorläufig noch folgendes hinstellen:

5. Eine vollständige Erklärung der Vorgänge bei der Elektrolyse ist vorläufig noch nicht möglich, wofür die Ursache in der mangelnden Kenntnis der molekularen, speziell der chemischen Kräfte zu suchen ist.

6. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation ist jedenfalls hierzu nicht geeignet, da sie einmal eine Anzahl wichtiger Vorgänge überhaupt nicht zu erklären vermag, wie die Wasserzersetzung in gewissen Fällen, die Leitung durch mehrere Elemente oder Elektrolysiergefässe etc., sodann sich in Widerspruch zum Gesetz von der Erhaltung der Energie setzt, indem sie eine Zersetzung und elektrische Ladung ohne entsprechenden Energieaufwand annimmt. Das Problem, zu dessen Erklärung sie aufgestellt wurde, wird durch dieselbe nicht gelöst, sondern nur verschoben, indem sie jetzt selbst wieder der Erklärung bedarf und das umsomehr, als sie die aus den chemischen Prozessen gewonnenen Vorstellungen gradezu auf den Kopf stellt. Die aus ihr abgeleiteten Formeln lassen sich teils von anderen Gesichtspunkten aus in noch besserer Weise ableiten, wie aus dem Massenwirkungsgesetz der Hydrolyse der Salzlösungen etc., teils haben sie sich direkt als falsch erwiesen, wie das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz, welches weiterhin durch die vorgenommenen Verbesserungen allen Zusammenhang mit der Theorie verliert und zur rein empirischen Formel wird. Sodann ist diese Theorie, indem sie sich als unzureichend erwies, mit einer Anzahl weiterer hypothetischer Begriffe verquickt, wie der Nernst'schen Lösungstension, dem Elektroaffinitätsbegriff u. s. w., deren Erklärung ebenfalls noch aussteht. Endlich aber steht dieselbe im direkten Widerspruch zu den Ergebnissen der rein physikalischen Forschung, welche mit zwingender Notwendigkeit darauf hinweisen, dass Elektrizität eine besondere Art von Bewegung und kein Stoff ist.

Auch für die chemischen Umsetzungen bei der Elektrolyse ist es unbedingt erforderlich, wie auch sonst, eine Aenderung der kinetischen Energie der Atome als Ursache anzunehmen. Die potentielle Energie der letzteren wird dabei nur sekundär beeinflusst.

Die Aufgabe der weiteren Forschung hat daher darin zu bestehen, über die bei chemischen und elektrischen Vorgängen wirksamen Kräfte genaueren Aufschluss zu erhalten, wozu ich Ansätze nach verschiedenen Richtungen hin in meinen bisherigen Abhandlungen zu machen versucht habe. Aus der so gewonnenen Erkenntnis heraus wird uns dann die definitive Erklärung und Theorie der Elektrolyse mühelos zufallen als reife Frucht.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1900.

Von *Dr. M. Krüger.* (Fortsetzung.)

Pyroelektrochemie.

Im Vordergrund des Strebens der Konstrukteure steht immer noch der Calciumcarbidprozess. Die Frage, welches Ofensystem für die Darstellung des Calciumcarbids am günstigsten arbeite, ist von mehreren Seiten angeschnitten worden.

In einer grösseren Abhandlung von Birger-Carlson[139]) über elektrische Oefen,

[139]) Zts. f. E. VI, 414.

besonders mit Rücksicht auf die Darstellung von Calciumcarbid, beschäftigt sich Verfasser mit der Lösung dieser Frage durch Anstellung von Kalkulationen und kommt schliesslich zu der Ansicht, dass den Oefen für diskontinuierlichen Betrieb der Vorzug zu geben sei. Die Gründe dafür sieht er in folgendem: 1. Es findet bei dem diskontinuierlichen Betrieb nach Unterbrechung des Lichtbogens noch eine Nachreaktion statt, durch welche weitere Mengen Carbid gebildet werden und eine bessere Wärme-Ausnützung erreicht wird, als im kontinuierlichen Betrieb. 2. die Bildung von metallischem Calcium, welche immer neben Calciumcarbid statt hat, ist im diskontinuierlichen Ofen geringer, 3. die Strahlung bei diesem Ofen ist eine kleinere, weil nicht der ganze Ofen auf die hohe Temperatur erhitzt werden muss, und 4. ist das Ofenbaumaterial aus diesem Grunde billiger, und der Ofen erfordert weniger Reparaturen.

Gegen diese Ausführungen von Birger-Carlson wendet sich O. Fröhlich[140]) und sucht durch besser begründete Kalkulationen zu beweisen, dass gerade das Gegenteil des von Birger-Carlson behaupteten besteht, dass vor allem die besseren kontinuierlichen Oefen eine geringere elektrische Energie brauchen, als die diskontinuierlichen und eine Nachbildung von Calciumcarbid bei diskontinuierlichem Betrieb nur in ganz verschwindendem Masse eintritt. Aus diesen und noch anderen Gründen seien die kontinuierlichen Oefen den diskontinuierlichen überlegen.

Ferner herrschte immer noch Unsicherheit, ob feingepulvertes oder grobgekörntes Rohmaterial bei der Herstellung von Calciumcarbid vorzuziehen ist. B. Carlson[141]) empfiehlt die Anwendung grobkörnigen Materials, da schon aus theoretischen Ueberlegungen folgt, dass die Ausbeute an Carbid die gleiche wie bei feingepulvertem sein muss und weitere Vorteile dadurch eintreten, dass die grosse Staubbildung verhindert wird, die bei feingepulvertem Material die Anlage grosser Flugstaubkammern verlangt, und dass auch die Wärme-Oekonomie durch die bessere Abgabe der Wärme des heissen Kohlenoxydgases an die Beschickung vermehrt, sowie die Entmischung der Beschickung wesentlich verringert wird. — J. Landin (D. R. P. 104 568) erhält ein für die Carbidfabrikation geeignetes Ausgangsmaterial durch Vermischung eines Kalk- und Kohlegemenges mit Theer und Erhitzen der Masse auf 300°—500°. J. Leede (D. R. P. 113 674) dagegen erhitzt die Kalkkohlemischung mit Pech, Asphalt bis zur Verkokung, um so ein leitendes Zwischenprodukt zu erhalten, das mit geringerem Energie-Aufwand im elektrischen Ofen in Carbid umgewandelt werden kann. — Ueber die Fabrikation von Calciumcarbid in Norwegen berichtet A. Krefting[142]) — Geelmuyden[143]) hat Versuche über die reduzierende Wirkung des Calciumcarbids beim Erhitzen desselben mit Oxyden und Sulfiden angestellt.

Von Ofenkonstruktionen ist folgendes zu erwähnen. Der elektrische Ofen von Hatch (U. S. A. P. 640283, Engl. Pat. 24723 von 1899) besteht aus einer rotierenden Trommel mit horizontaler Achse; in den Trommelwandungen sind Heizwiderstände eingelegt, nach deren Erhitzung die Beschickung unter Drehen des Apparates aufgegeben wird. — Der Siemens'sche neue elektrische Destillationsofen[144]) weist eine Reihe von Anordnungen auf, durch welche folgende Uebelstände der bisher bekannten Destillationsapparate vermieden werden: 1. Notwendigkeit, die obere Elektrode durch eine Stopfbüchse einzuführen; 2. Unmöglichkeit einer Nachfüllung von frischem Material, ohne den ganzen Ofen zu öffnen; 3. Anbringung einer besonderen Heizvorrichtung für die Vorlage, wenn das Destillat einen hohen Schmelzpunkt besitzt. Alle diese Uebelstände werden dadurch aufgehoben, dass als obere Elektrode ein Kohlerohr, als untere ein Kohletiegel benutzt wird und die zu behandelnde Masse so hoch eingefüllt wird, dass keine Gase entweichen können und endlich die Vorlage direkt an das Kohlerohr anschliesst, wobei durch tieferes oder weniger tiefes Eintauchen in die Mischung die gewünschten Temperaturgrade in der Vorlage erreicht werden können. — Brandt benutzt als Erhitzungswiderstand für elektrische Schmelzöfen prismatische Kohlenstäbe, um eine bessere Wärmeübertragung zu erzielen. (D. R. P. 110614.) — Eine Abstichvorrichtung für elektrische Oefen von Siemens & Halske (D. R. P. 106049)[145]) hat den Zweck, das Schmelzprodukt ohne Unterbrechung des Betriebes und in fast erkaltetem Zustande aus dem Ofen entnehmen zu können. — Um die bei Parallelschaltung elektrischer Oefen leicht eintretende Ueberbürdung von Generatoren und Oefen infolge Kurzschlusses zu verhindern, ohne ein teures Zuleitungsnetz verwenden zu müssen, werden

[140]) Zts. f. E. VII, 1.
[141]) Zts. f. E. VI, 324.
[142]) Chem. Ind. 23. 121.
[143]) Compt. rend. 130. 1024.
[144]) Diese Zeitsch. VI, 80, 193.
[145]) Diese Zeitsch. VII, 49.

die unteren Elektroden mehrerer Oefen mit einander und mit dem Erdboden leitend verbunden und die oberen Elektroden an je eine der Leitungen eines mehrphasigen Wechselstroms angeschlossen.

Das Verfahren des D. R. P. 104954 von W. Borchers zur Ausführung elektrischer Schmelzprozesse, bei denen Kohlenstoff an der Umsetzung teilnimmt, besteht darin, dass die Gesamtkohlenstoffmenge als Widerstand in einen Stromkreis eingeschaltet wird, während das zu zerlegende Material (z. B. Kalk) in nicht zu feiner Körnung darum gepackt und ein Strom hoher Dichte durch den Kohlenstoffkern geleitet wird. — Die Darstellung von Graphit aus Kohle nimmt Acheson (U. S. A. P. 645285) in einem besonderen elektrischen Ofen vor, der mit Carborundum ausgekleidet ist und durch starke prismatische Kohlen den elektrischen Stromzugeführt erhält. Das Material wird oben aufgegeben und unten durch eine Transportschnecke in abgekühltem Zustande ausgetragen. Ueber die Herstellung des Graphits nach Acheson handelt auch eine Abhandlung in dieser Zeitschrift VI, 226.

Auch diesmal ist von einer Anzahl pyroelektrochemischer Verfahren zur Herstellung meist neuer Substanzen zu berichten. H. Moissan[146]) hat durch Erhitzen der Oxyde von Neodym und Praseodym mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen Carbide NeC_2 und PrC_2 erhalten. Im Verein mit A. Stock[147]) gelang es ihm, durch elektrische Erhitzung von Silicium und Bor in einem besonderen Apparat zwei Siliciumboride darzustellen. — Zur Herstellung von metallischem Silicium wird nach dem Verfahren von B. Scheid (D. R. P. 108817) eine Mischung von Silicumcarbid mit Kieselsaure durch den elektrischen Lichtbogen oder auch durch einen elektrisch glühenden Widerstand erhitzt, wobei das Silicium in einer Ausbeute von 35 g pro Kilowattstunde in Form von Knollen oder Brocken erhalten wird. — Charles S. Bradley hat Silicide von Calcium, Barium und Strontium im elektrischen Ofen dargestellt[148]). — Molybdänsilicid gewinnt Vigouroux[149]) durch elektrische Erhitzung von MoO_2 und MoO_3-Gemisch mit Silicium. — Nach dem Heibling'schen Verfahren[150]) werden Eisenlegierungen durch Reduktion von passend gewählten Metalloxyden unter einer Schmelze von Kalk und Kohlenstoff, also neben Calciumcarbid erzeugt. — Ch. Schenk Bradley und Ch. Borrows Jacobs (D. R. P. 111667) stellen durch elektrische Erhitzung von Bariumsulfat mit nicht zu grossen Mengen Kohlenstoff ein Gemisch von Bariumoxyd und Bariumsulfid dar, frei von Bariumcarbid. — Ein neues Molybdänsulfid von der Formel Mo_2S_3 hat M. Guichard[151]) durch Erhitzen von MoS_2 im elektrischen Ofen erhalten.

Nach dem Verfahren von The Electric Red. Comp. Lim. London (D. R. P. 112832) wird zur Gewinnung von Phosphor das Gemisch aus Phosphat und Kohle nicht direkt durch den Lichtbogen erhitzt, sondern durch Bestrahlung vermittelst eines frei angeordneten elektrisch gluhenden Widerstandes, wobei der Phosphor in fast theoretischer Ausbeute und von grosser Reinheit resultiert. — A. Jaboin[152]) hat durch Reduktion der Phosphate mit Kohle ein Strontiumphosphid Sr_3P_2 und ein analoges Bariumphosphid hergestellt. — Bei dem Verfahren von A. Wieczorek (D. R. P. 111639) zur Herstellung von Phosphoreisen und phosphorsäurehaltigen Eisenschlacken wird Thomasschlacke mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, wobei neben Carbidbildung die Entstehung von Eisenphosphid resp. Manganphosphid erfolgt. — G. Maronneau[153]) hat aus einem durch Reduktion von Kupferphosphat im elektrischen Ofen erhaltenen Kupferphosphid auch Eisen-, Nickel-, Cobalt- und Chromphosphid dadurch erhalten, dass er dasselbe mit Feilspänen der betreffenden Metalle erhitzte.

Alkaliindustrie.

Immer wieder werden neue Anstrengungen gemacht, durch Veränderungen und Neukonstruktionen der Apparate, die elektrolytische Alkaliindustrie in die Höhe zu bringen. So wird, um die bei dem Verfahren von Hargreaves und Bird verwendete Drahtnetzelektrode, welche am Diaphragma anliegt, zu vergrössern und dadurch die Berührung zwischen Diaphragma und Kathode zu verbessern nach dem D. R. P. 109485[154]) von Hargreaves die Drahtnetzelektrode gewalzt. Dies hat den Erfolg, dass ein reineres Produkt bei der Elektrolyse erhalten wird, weil die gewöhnliche Osmose durch das Diaphragma verringert wird. Eine neue Diaphragmenelektrode stellt J. Hargreaves (D. R. P. 111289) dadurch her,

[146]) Compt. rend. 131, 595.
[147]) Compt. rend. 131, 139.
[148]) Chem. News 82, 149.
[149]) Compt. rend. 129, 1238.
[150]) Diese Zeitsch. VII, 23. L'Industrie El. Ch. 3, 50.
[151]) Compt. rend. 130, 137.
[152]) Compt. rend. 129, 762.
[153]) Compt. rend. 130, 656.
[154]) Diese Zeitschr. VII. 166.

dass über einem Drahtnetz oder einer perforierten Metallplatte zuerst eine Lage eines porösen breiartigen Stoffes, z. B. Thon, Papier ausgebreitet wird, worauf man eine dünne Lage von Portlandzement und zuletzt eine Schicht von Asbest, Schlackenwolle oder besser noch eine Mischung aus Asbest und Kalk, die mit Natronwasserglas gehärtet ist, aufträgt. — Bei dem Apparat von Anderson (U. S. A. P. 645 055) zur Erzeugung von Aetznatron sind Elektrolysenzelle und Amalgamzersetzungsapparat durch Rohrleitungen in Verbindung, durch welche das Quecksilber vermittelst Centrifugalpumpen bewegt wird, wobei am Boden angebrachte Scheidewände für eine gute Zirkulation des Quecksilbers sorgen. Den gleichen Zweck sucht A. T. Wright (D. R. P. 108 127)[155]) dadurch zu erreichen, dass er eine innere rotierende Zelle anbringt, wodurch das Quecksilber durch im äussern Gefass angebrachte Rippen, welche aber nicht radial, sondern im Sinne der Drehrichtung schräg verlaufen in stetiger aber nicht zu heftiger Bewegung erhalten wird. In dem Apparat zur kontinuierlichen Elektrolyse von Alkalisalzen vermittelst Quecksilberkathode von Solvay & Cie. (D. R. P. 104 900)[156]) wird die für die Aufnahme von Alkalimetall förderliche Bewegung der Quecksilberoberfläche durch Zuleiten des Quecksilbers von der einen Seite und Ablaufenlassen des gebildeten Amalgams auf der andern Seite eines kastenartigen Elektrolyseurs erzielt, wobei gleichzeitig noch eine Zirkulation des Elektrolyten in derselben Richtung vorgenommen wird. — Ein Verfahren zur Zersetzung von Alkalichloriden oder anderen in Lösung befindlichen Stoffen, welches auf der Anwendung eines beweglichen, zwischen den Kathoden und den durch Diaphragmen getrennten Anoden durchlaufenden Bandstreifens ohne Ende beruht, der mit einer schwachen Lösung der zu gewinnenden Substanz (Lauge) getrankt ist, hat sich H. Schmalhausen (D. R. P. 105 298)[157]) patentieren lassen. — Um bei horizontal über einander angeordneten Elektroden eine unveränderte Schichte des Elektrolyten trotz der an der unteren Elektrode stattfindenden Gasentwicklung zu erhalten, bringt W. Bein (D. R. P. 107 917)[158]) über der unteren Elektrode einen Rahmen mit schrägem Diaphragma an, so zwar, dass die Flüssigkeiten dadurch nchit vollstandig getrennt sind, wohl aber die Gase gezwungen werden, an der schrägen Diaphragmenwand aufsteigend in einen Nebenraum, der zu ihrem Abzuge dient, zu entweichen. — In dem Apparat von F. Störmer (D. R. P. 107 503)[159]) soll die Diffusion des Chlors zur Kathode durch die Bildung von grossen Gasoberflächen unter im Bade angebrachten Hauben verbindert werden.

Nach dem Patent von P. Imhoff (D. R. P. 110 420) soll die Wasserzersetzung, durch welche Verluste bei der elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloriden eintreten, dadurch verhindert werden, dass ein Zusatz einer alkalischen Lösung von Aluminiumoxyd, Kieselsäure, Bortrioxyd erfolgt. Eine Beschreibung seines Verfahrens mit Versuchsresultaten giebt P. Imhoff[160]). Um die Reduktion an der Kathode bei der Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse zu verhindern, werden nach dem Verfahren desselben Erfinders (D. R. P. 110 505) Alkalichromate zugesetzt, die eine bessere Ablösung des Wasserstoffs von der Kathode bewirken sollen, ohne selbst reduziert zu werden. — Der Apparat von M. Haas (D. R. P. 105 054)[161]) zur Herstellung von Bleichflüssigkeit, enthält durch die Elektrodenplatten getrennte Raume, wobei erstere abwechselnd in der Mitte und an den Seiten durchbohrt sind, um die Flüssigkeitszirkulation zu ermöglichen.

Die technische Darstellung von Hypochloriten durch Elektrolyse schildert V. Engelhardt[162]). Ueber das gleiche Thema handelt ein Aufsatz von F. Foerster[163]). J. Hess[164]) bringt eine kurze Mitteilung über eine elektrolytische Bleichanlage in Billingsfors (Schweden). Einen sehr lesenswerten Aufsatz über die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen in der industriellen Praxis hat C. Haussermann[165]) veröffentlicht. Die elektrolytische Chloratdarstellung behandelt ein von John Landin[166]) an der Abteilung für Chemie und Bergwissenschaften des schwedischen Ingenieurvereins in Stockholm gehaltener Vortrag.

Für die Alkaliindustrie ist noch wichtig ein Patent von H. W. Pataky (Engl. Pat. 1831 v. 1899), nach welchem die bei der Elektrolyse der Chloralkalien auftretenden Gase Wasserstoff und Chlor dadurch in

155) Diese Zeitschr. VII. 115.
156) Diese Zeitschr. VI. 221.
157) Diese Zeitschr. VI. 245.
158) Diese Zeitschr. VII. 97.
159) Diese Zeitschr. VII. 73.
160) Diese Zeitschr. VII. 86.
161) Diese Zeitschr. VI. 222.
162) Diese Zeitschr. VI. 253.
163) Chem. Ind. 22, 501.
164) Zts. f. E. VII. 120.
165) Dingl. Polyt. J. 315,1.
166) Zts. f. E. VI. 480.

Salzsäure übergeführt werden sollen, dass man sie in molekularem Verhältnis über grob gepulverte Kohle, die sich in einem Thonkessel befindet, leitet. Zur Einleitung der Reaktion wird die Kohle zuerst auf die Vereinigungstemperatur beider Gase erhitzt, dann aber abgekühlt, um die Reaktionswärme zu vernichten.

Sonstige anorganische Chemie.

In dem Apparat von M. Otto (Engl. Pat. 6883 v. 1899, D. R. P. 106 514)[167] zur Erzeugung elektrischer Entladungen (für die Ozondarstellung) wird eine diskontinuierliche Entladung dadurch bewerkstelligt, dass zwischen den ungleichnamigen Elektroden mit Ausschnitten versehene Scheiben rotieren, welche entweder aus leitendem oder nichtleitendem Material bestehen, so dass im ersten Fall und bei grosser Entfernung der Elektroden eine Entladung erfolgt, wenn die Metallfläche sich zwischen ihnen befindet und aufhört, wenn ein Ausschnitt dazwischen tritt, und im zweiten Fall bei kleiner Entfernung der Elektroden die Entladung eintritt, wenn der Ausschnitt, dagegen aufhört, wenn die isolierende Schicht zwischen die Elektroden sich stellt. — Um die nach Nernst für die Ozonbildung besonders günstig wirkenden Wechselzahlen, welche etwa der Schwingungszahl des blauen Lichtes entsprechen, zu erhalten, benützt A. Verley (D. R. P. 108 376)[168] einen zum Ozonisator parallel geschalteten Kondensator. — Die bei der Kühlung der Elektroden von Ozonerzeugern durch die schwierige und ungenügende Isolierung der Wasserzuführungen herbeigeführten grossen Verluste an elektrischer Energie suchen H. Abraham und L. Marmier (D. R. P. 106 711)[169] in verschiedener Weise zu verhindern. Eine Methode besteht darin, dass das Wasser zuerst in ein Reservoir fliesst, aus dem es tropfenförmig in ein isoliert aufgestelltes zweites Reservoir gelangt, an das die Verbindungen zu den Kühlröhren angeschlossen sind, eine andere benützt gleichfalls zwei Reservoire, die so eingerichtet sind, dass ein diskontinuierlicher Wasserstrom entsteht. — Die Bedingungen für die Darstellung des Ozons auf elektrolytischem Wege stellte M. G. Fargetti (Nuovo Cimento 1899, 360)[170] fest. — Interessant ist noch die Beobachtung von P. Curie und Frau Curie[171]) dass die Bequerelstrahlen von radioaktiven Bariumsalzen Sauerstoff in Ozon zu verwandeln vermögen.

Einen Apparat zur Elektrolyse von Wasser hat Oskar Schmidt (D. R. P. 111 131) konstruiert, welcher nach Art einer Filterpresse gebaut ist. Ueber diesen Apparat hielt der Erfinder einen Vortrag auf dem Elektrochemiker-Kongress in Zürich[172]), worin er besonders die Verwendung des elektrolytischen Wasserstoffs zur Beleuchtung unter Benützung von Auerbrennern empfiehlt. — Bei dem Apparat der Soc. anonyme l'oxyhydrique Brüssel (D. R. P. 106 226)[173]) zur elektrolytischen Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff soll die Vermischung der an den beiden Elektroden sich bildenden Gase durch Anwendung von Scheidewänden, welche nur 1 mm weite Löcher enthalten, vermieden werden.

E. C. Szarvasy[174]) hat über die Elektrolyse von Ammoniak, Hydrazin, Azoimid (Stickstoff-Wasserstoffsäure), Hydroxylamin und deren Salze gearbeitet. A. Peratoner und G. Odds[175]) weisen darauf hin, dass sie die Elektrolyse der Stickstoffwasserstoffsäure schon im Jahre 1895 ausgeführt haben.

Phosphor wird nach L. Dill (D. R. P. 105 049)[176]) aus 60—70° Bé zeigender Phosphorsäure in einem besonderen Apparat hergestellt, indem dieselbe mit Kohle vermischt, der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen wird. — L. Kahlenberg[177]) hat metallisches Lithium in guter Form durch Elektrolyse einer Lithiumchloridpyridinlösung mit einer Anode aus Kohle und einer Eisenkathode bei der Stromdichte von 0,2—03 Amp. pro qdm erhalten. — Eine grosse Anzahl von Apparatmodifikationen für die elektrolytische Abscheidung von Alkalimetallen aus Alkalichloridschmelzen hat A. Fischer[178]) durchgeprüft. — Die elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat in alkalischer und saurer Lösung hat A. L. Voege[179]) studiert. — Bei dem Verfahren von Fr. Deissler (D. R. P. 105 008)[180]) zur elektrolytischen Darstellung von Alkalipersulfat und Alkalipermanganat soll, um die Anwendung von Diaphragmen zu umgehen, die Anode mit einer Lösung

[167]) Diese Zeitschr. VII. 49.
[168]) Diese Zeitschr. VII. 116.
[169]) Diese Zeitschr. VII. 50.
[170]) Diese Zeitschr. VII. 161.
[171]) Compt. rend. 129,823.

[172]) Zts. f. E. VII. 295.
[173]) Diese Zeitschr. VII. 49.
[174]) Proc. Chem. Soc. 16 3.
[175]) Gazz. chim. ital. 30 II. 95.
[176]) Diese Zeitschr. VI. 221. VII. 70.
[177]) Journ. phys. Chem. 3, 602.
[178]) Zts. f. E. VII. 349.
[179]) Journ. phys. Chem. 3, 577.
[180]) Diese Zeitschr. VI. 221.

von hohem spez. Gewicht, die Kathode mit einer Lösung von geringem spez. Gewicht umgeben werden, wodurch das Auftreten der Oxydationsprodukte an der Kathode und die Möglichkeit der Reduktion derselben verhindert wird. (Schluss folgt.)

REFERATE.

Herstellung von Stahl und Eisen durch den elektrischen Ofen (System Stassano.) (John B. C. Kershaw, »Electrical Review«.)

Dieser Bericht ist eine kritische Studie über die Anwendung des elektrischen Schmelzofens zur Herstellung des Eisens und Stahls, im Vergleich zu den gewöhnlichen Fabrikationsverfahren.

Das System Stassano, welches z. Z. in Cerchi angewandt wird, wird in einer neuen Fabrik im Thal von Camonica (Italien) ausgenutzt, welche jährlich 4000 t Eisen mittels 3 Stassano-Oefen, welche zusammen etwa 1500 PS. absorbieren, erzeugen kann.

Dieses Verfahren besteht darin, in einem beständigen elektrischen Ofen Briquetts aus einer pulverisierten Eisenmineral-Mischung und Kalkpulver, in passendem Verhältnis, durch einen geeigneten Stoff angehäuft, hindurchgehen zu lassen.

Der Versuchsofen von Cerchi hatte 3 m Höhe und verbrauchte 1800 Ampères bei 50 Volt, um 30 kg Metall pro Stunde herzustellen. Nachdem er die verschiedenen theroretischen Formeln bei Anwendung der Bestimmung des Wirkungsgrades der elektrischen Oefen erwähnt hatte, wie die Formel von Gin und Leleux:

$$t = \frac{1}{A}\left(\frac{I}{S}\right)^2 \frac{R}{C}$$

wobei:

R Widerstand der Gashülle;
C Specifische Wärme des Gases;
S Querschnitt der Elektroden;
t Temperatur des Lichtbogens;

und die von Joule:

$$h = 0{,}24\ i^2\ R^t\ ;$$

schloss Verfasser damit, dass es praktisch unmöglich sei, diese Formeln beim elektrischen Ofen anzuwenden. In der That sind bei der ungewöhnlichen Temperatur, bei der man operiert, die die Elektroden umgebenden Gase sicher getrennt, und die Analyse kann über ihre Zusammensetzung nichts angeben, weil beim Vorwegnehmen der Proben diese getrennten Gase sich wieder verbinden, sobald sie nicht mehr auf diese hohe Temperatur gebracht werden. Hieraus folgt, dass die Werte von R und C nicht experimentell bestimmt werden konnen.

Man kann nicht mehr daran denken, sich auf die Reaktionen zu stützen, welche bei Bestimmung des thermischen Wirkungsgrades des Ofens erzeugt werden, weil die Ofentemperatur notwendig viel höher ist, als sie zur Hervorrufung dieser Reaktionen nötig hat.

Diese letztere Bemerkung scheint zu beweisen, dass das Verfahren nicht ökonomisch ist.

Nach den von der ausbeutenden Gesellschaft angegebenen Zahlen erzeugt man bei einer Ausgabe 3 Kw. Stunden 1 kg Manganstahl, welcher gute physikalische Eigenschaften hat, und neue Versuche würden gestatten, diesen Konsum auf etwa 30% zu reduzieren, das sind etwa 2,1 Kw.-Stunden per kg erhaltenen Stahls. Der Preis der elektrischen Behandlung der Tonne würde 16,25 Fr. betragen, indem man sich auf den gegebenen Preis von 0,0078 Fr. per Kw.-Stunde stützt.

In England kommt die Behandlung in den Hochöfen auf 22 Fr. pro Tonne hergestellten Metalls, wobei man als Feuerungsausgabe die Tonne Coaks mit 27.50 Fr. berechnet.

Die Coaksersparnis, welche aus der Anwendung des Stassano-Verfahrens hervorgeht, ist der Unterschied zwischen der verausgabten Menge pro Tonne erzeugten Metalls bei den alten Verfahren, etwa 800 kg, und dem für die Reaktion notwendigen, 325 kg; d. h. diese Ersparnis zeigt 475 kg Coaks pro Tonne oder 13 Fr.

Kershaw will dieses Verfahren besonders in den Ländern anwenden, wo viele Wasserfälle vorhanden und leicht zu benutzen sind, und ist es möglich, dass dasselbe gute Resultate ergiebt, wenn die von der ausbeutenden Gesellschaft angegebenen Zahlen richtig sind.

Verfahren zur Prüfung von Braunsteincylindern auf ihren Mangansuperoxydgehalt. (Elektrotechn. Anz. 1900. 59. 1900.)

Es dürfte angebracht sein, ein altes Verfahren zur Feststellung des Mangansuperoxydgehaltes, in Braunsteincylindern, welches sich durch seine Einfachheit für den Gebrauch in der Praxis empfiehlt, wieder in Erinnerung zu bringen. Die Anwendung des Braunsteins in elektrischen Elementen als Braunsteincylinder, als Füllung der Thonzellen etc. beruht auf der oxydierenden Wirkung des in ihm enthaltenen Mangansuperoxydes MnO_2. — Der im Handel vorkommende Braunstein ist selten rein, sondern enthält fast immer minderwertige Beimischungen; auch geht häufig z. B. durch Brennen bei der Fabrikation der Braunsteincylinder ein grosser Teil des nützlichen Sauerstoffes verloren. Es ist deshalb von grosser Wichtigkeit, den Braunstein auf seinen Gehalt an wirksamem Mangansuperoxyd zu untersuchen, und bedient man sich hierzu nachstehender chemischen Prüfungsmethode: Der zur Anwendung gelangende Apparat

ist einfach und besteht aus einem leichten Fläschchen von Glas, das oben mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen ist. In der einen Bohrung steckt ein mit Bimssteinstückchen gefülltes Glasrohr, in der andern ebenfalls ein Glasrohr, auf welches jedoch oben ein Stückchen Gummischlauch gesteckt ist, welches mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann. Von dem zu untersuchenden Braunsteincylinder wird ein gewisses Quantum (wennmöglich von verschiedenen Stellen des Cylinders zusammengemischt) pulverisiert und so fein zerrieben, dass man in dem erhaltenen Pulver beim Reiben zwischen den Fingern nicht das kleinste Partikelchen mehr fühlen kann. Das Pulver wird nun bei einer Temperatur von circa 100° Celsius getrocknet, um etwaige Feuchtigkeit auszutreiben und eine bestimmte Menge (am besten 3,96 g) abgewogen und in den oben beschriebenen Apparat gefüllt. Zu dem Braunstein werden nun 40—50 g Wasser gegossen und der Pfropfen mit den Rohren aufgesetzt. Durch das Rohr mit den Bimssteinstücken werden 8—10 g konzentrierte Schwefelsäure eingegossen, nachdem der Bimsstein schon vorher mit solcher getränkt worden ist. Die bei dieser Prozedur etwa entstandene Kohlensäure saugt man durch das eine Rohr aus, nachdem man den Glasstöpsel entfernt hat. Hierauf wird der ganze Apparat nebst einem Becherchen, welches ungefähr 6 g krystallisierte Oxalsäure ($C_2 H_2 O_4 + 2$ aq) enthält, auf eine Wage gebracht, genau gewogen und wieder von der Wage entfernt. Mit der linken Hand öffnet man nun den Pfropfen des Apparates, giesst mit der rechten Hand die in dem Becherchen enthaltene Oxalsäure in die Braunsteinlösung und schliesst dann sofort wieder. Es beginnt nun in dem Apparate während einiger Minuten eine lebhafte Reaktion, die Flüssigkeit braust zischend auf, und durch das Rohr mit dem Bimsstein entweicht Kohlensäure. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so erwärmt man das Fläschchen gelinde und setzt dies so lange fort, bis sich keine Entwickelung mehr zeigt. Die Operation ist nun beendet, und wenn nach Vorschrift gehandelt worden ist, dürfen am Boden des Fläschchens keine schwarzen Pünktchen wahrgenommen werden, sondern es muss der Bodensatz gleichmässig rotbraun aussehen. Zum Schlusse saugt man, wie oben, die in dem Apparate zurückgebliebene Kohlensäure (CO_2) aus und lässt ihn abkühlen; hierauf bringt man ihn samt dem Becherchen auf die Wage, wägt ab und bestimmt aus der gefundenen Gewichtsdifferenz (das erst gefundene Gewicht und das jetzige) die Menge des entwichenen Kohlensäuregases. Dieses Resultat, in Zentigrammen ausgedrückt, dividiert man durch 4 und erhält so in Prozenten den Gehalt des Braunsteines an wirksamem Mangansuperoxyd ($M_n O_2$).

Verzinkung auf kaltem elektrolytischem Wege unter Anwendung von Aluminium.

Nach den gutachtlichen Angaben der k. physikalischen-technischen Reichsanstalt schützt eine nach obigem genannten Verfahren hergestellte Zinkschicht von 0,007 mm Stärke jegliche Eisenteile ebenso gut vor dem Verrosten, wie durch Eintauchen in ein flüssig heisses Zinkbad. Bei der Heissverzinkung werden bekanntlich schadhafte Eisenteile nur mit Zink verdeckt, und können solche Stellen unter der Zinkschicht ruhig weiter rosten. Da die zu verzinkenden Gegenstände vorher in Säure gereinigt werden müssen, konnen Säureteile in den tieferen Poren zurückbleiben, welche das Verrosten beschleunigen; zudem wird das Eisen durch das Beizverfahren oft sehr angegriffen. Diesen Uebelständen wird durch das oben genannte, patentierte Verzinkungsverfahren vollständig abgeholfen, weil erstens die zu verzinkenden Eisenteile nicht dem schädigenden Säurereinigungsprozess unterworfen sind, zweitens werden durch den elektrischen Niederschlag alle Poren und Vertiefungen, welche in der Fläche sich befinden, wirklich verzinkt. Ferner verbindet sich der galvanische Niederschlag ungemein innig mit dem Eisen, sodass ein Losspringen der Zinkschicht an einzelnen Stellen ausgeschlossen bleibt. Alle mit Gewinde versehene Eisenteile, wie Schrauben, Muttern, Fittings, Rohren u. s. w., ferner Nägel sowie Kleineisenzeug aller Art, brauchen nach dem Verzinken nicht nachgeschnitten resp. nachgearbeitet zu werden, sondern behalten vollständig ihre ursprüngliche Form und scharfen Gewinde. Elektrolytisch verzinkte Bleche können im Gegensatz zu heiss verzinkten Blechen zur Herstellung aller möglichen Gegenstände, wie Emballagen, Flaschen, Bauartikeln und dergleichen Verwendung finden, indem sie sich bearbeiten lassen wie Weiss- und Zinnbleche und lötfähig sind. Ebenso verdient das elektrolytische Verzinkungsverfahren auch besondere Beachtung für Gusssachen, wie Baubeschlagteile, Thürdrücker, Temperguss etc., welche seither überhaupt nicht oder nur mangelhaft verzinkt werden konnten. Während Gussteile im heissen Zinkbade der Gefahr des Bruches ausgesetzt sind, schliesst die elektrolytische Verzinkung einen Bruchschaden vollständig aus. Der Preis für elektrolytische Verzinkung stellt sich im allgemeinen ebenso billig wie bei Feuerverzinkung, sogar je nach Art der Gegenstände und je nach den zu verzinkenden Quantitäten noch zum Teil erheblich vorteilhafter. Dabei verdient aber noch ganz besonders hervorgehoben zu werden, dass das Eisen beim elektrolytischen Verzinkungsverfahren nicht im geringsten angegriffen wird, sondern eine Stabilität, Zerreissfähigkeit, Falz- und Stanzbarkeit in allen Teilen unverändert beibehält. Die anerkannte Vorzüglichkeit der oben genannten Verzinkung beweist wohl die Thatsache, dass neben ersten Werken der Eisen- und Stahlindustrie die Marine- und Militärbehörden die elektrolytische Verzinkung für die mannigfachsten Eisenteile vorschreiben. Inhaberin der Patente für Nordwest-Deutschland ist die Aktien-Gesellschaft Langscheder Walzwerk & Verzinkereien in Langschede a. d. Ruhr, welche am genannten Orte wie in ihrer Rothenfelder Filiale Verzinkereien nach obigem Ver-

lahren unterhält. Die neue Anlage in Langschede, eine Anstalt, im grossen Stile errichtet, ist nunmehr dem Betriebe übergeben worden.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Ableitungsplatte für Sammlerelektroden. — Edwin Lyman Lobdell in Chicago. — D. R. P. 112112.

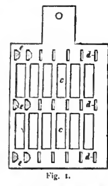


Fig. 1.

Die mit Durchbrechungen *c* für den Durchtritt des Elektrolyten versehene Ableitungsplatte weist mehrere Reihen von in entsprechenden Abständen neben einander liegenden Schlitzen *d* auf, durch welche die an jeder Elektrode vorgesehenen Ableitungsfahnen *e* gesteckt und sodann umgebogen und mit der Ableitungsplatte verlötet werden. Für jede mit mehreren Ableitungsfahnen versehene Elektrode ist eine Reihe solcher Schlitze vorgesehen.

Einbau von Sammlerelektroden in den Batteriebehälter unter Verwendung von Stützscheiben. — Charles Pollak in Pau, Frankreich. — D. R. P. 112113.

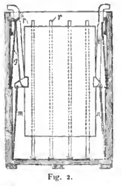


Fig. 2.

Zum Anhängen der Elektroden dienen einerseits Nasen, welche am Elektrodenrand in der Mitte angebracht sind, und andererseits die von dieser Stelle gleichfalls abgehenden Ableitungsstreifen. Der Einbau erfolgt derart, dass die Elektroden gleicher Polarität mit dem Ableitungsstreifen auf einer oberen und mit der Nase auf der jener gegenüberliegenden unteren Stützscheibe liegen. Die Stützscheiben *g* und *n* tragen die eine, die Stützscheiben *i* und *m* die andere Elektrode. Die Glasröhren *r* isolieren die Elektroden von einander.

Vorrichtungen zum Füllen der Elektrodenplatten mit wirksamer Masse. — Carl Capelle und Emil Levermann in Hagen i. W. — D. R. P. 112114.

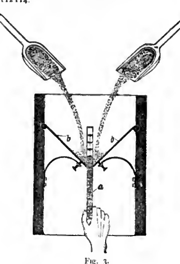


Fig. 3.

Die zu füllende Elektrode *a* wird zwischen den schräg stehenden Brettchen *b*, die gegen die Elektrode gepresst werden, hindurchgezogen, während gleichzeitig die Füllmasse dem zwischen Brettchen und Elektrode befindlichen keilförmigen Raum zugeführt wird.

Verfahren zur Gewinnung von Edelmetallen aus Erzen. — Frank Boulton Aspinall in Lee und Edouard Christopher Ekstromer in Clerkenwell. D. R. P. 112184.

Zunächst wird das trockene fein gepulverte Erz in bekannter Weise durch einen Luftstrom mit Quecksilberdampf vermischt, dann einem Sammler zugeführt, in welchem ein Zusammenschweissen der Amalgamkügelchen stattfindet, und endlich nach einem Windsichter geleitet, um den Mineralstaub vom Amalgam zu trennen.

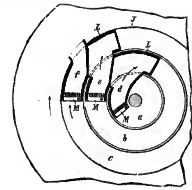


Fig. 4.

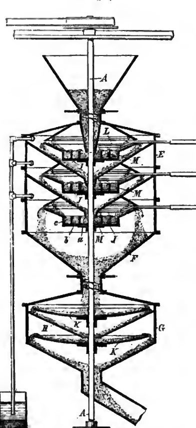


Fig. 5.

Zur Ausführung des Verfahrens dient ein Amalgamator *E* (Fig. 4), in welchem eine Anzahl rotierender, mit konzentrisch laufenden Rinnen *a*, *b*, *c* versehener Teller *J* (Fig. 5) über einander angeordnet sind. In diese greifen mit Düsen *M* zur Zuführung von Quecksilberdämpfen versehene Kammern *d*, *e*, *f* eines feststehenden Pfluges *L* ein, und zwar in der Weise, dass das Erz der Reihe nach durch die Kammern *d*, *e*, *f* und daher durch die Rinnen *a*, *b*, *c* hindurch, sowie über den Rand der Teller *J* langsam hinbewegt, in den Kammern *d*, *e*, *f* aber mit den aus den Düsen *M* tretenden Quecksilberdämpfen innig vermengt wird. Aus dem letzten Teller *J* fällt die ganze Masse in den Trichter *F* und von dort in den Sammler *G*.

Der Sammler *G* besteht aus einem cylindrischen Gefäss mit zwei, drei oder mehr trichterförmigen Scheidewänden *H*. In jedem der von diesen Scheidewänden gebildeten Abteil befindet sich ein Teller *K*, der auf der Welle *A* sitzt und sich infolgedessen mit beträchtlicher Geschwindigkeit dreht.

Das Quecksilber, welches, ehe es nach dem Sammler gelangt, in Gestalt von kleinen Kügelchen kondensiert worden ist, bildet, da es zusammen mit dem Erz durch die Centrifugalwirkung nach aussen geschleudert und sozusagen fortwährend auf den Tellern *K* gerollt wird, grosse Tropfen oder Kugeln von Amalgam, die sich immer mehr und mehr sammeln. Das auf diese Weise gesammelte Amalgam und Erz gelangt endlich zur Ausführung des dritten Arbeitsganges nach dem Abscheider oder Windsichter.

Verfahren zum Entfetten von Metallflächen.

— Robert Weintrand in Offenbach a. M. — D. R. P. 112185.

Die Entfettung der Metalloberflächen wird dadurch bewirkt, dass Kalkmilch unter hohem Druck gegen die Metallflächen gespritzt wird.

Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten oder -blechen.

— »Columbus«, Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H. in Ludwigshafen a. Rh. — D. R. P. 112186.

Das Verfahren besteht darin, dass man die beiden Elektroden horizontal, und zwar die Kathode über der Anode anordnet, und gleichzeitig die Kontakte, welche der Kathode den Strom zuführen, zu Elektromagneten ausbildet, die alsdann die Kathode über der am Boden liegenden Anode schwebend halten. Diese Magnete sind an den Fördergestellen aufgehängt, welche auf über dem Bade angebrachten Schienen laufen, so dass man mit Hilfe eines Drahtseiles in der Lage ist, die zu galvanisierenden Eisenplatten in gleichbleibender Entfernung von der Anode und mit gleichförmiger Geschwindigkeit kontinuierlich durch das Bad zu führen.

Verfahren zum Reinigen von Metall-Oberflächen auf elektrochemischem Wege.

— Vereinigte Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft in Wien. — D. R. P. 112341.

Das Verfahren gründet sich auf die Elektrolyse einer Salzlösung, welche so beschaffen ist, dass ein Ion, zumeist das Anion, das als Anode eingehängte zu reinigende Metall oberflächlich angreift, und dabei ein lösliches Metallsalz der Säure des Elektrolytsalzes, in besonderen Fällen einer ähnlich sekundär gebildeten Säure entsteht. Gleichzeitig ist das Kathion des Elektrolytsalzes so zu wählen, dass dasselbe an der unangreifbaren Kathode sekundär ein lösliches Hydroxyd bilden muss.

Die beiden Ionenprodukte (Metallsalz und lösliches Hydroxyd) müssen dann bei der im Bade er-

folgenden Wechselzersetzung das von der Anode abgebeiste Metall als unlöslichen Niederschlag (Schlamm) fällen, welcher dann durch Klär- und Filtrieranlagen beliebiger bekannter Einrichtung als Nebenprodukt leicht gewonnen werden kann.

Gleichzeitig wird aber, und darin besteht das Wesen der Erfindung, der ursprüngliche Elektrolyt zurückgebildet, oder in besonderen Fällen (bei Nitraten, Chloriden u. s. w.) ein dem ursprünglichen Elektrolyten insofern gleichwertiges Salz, als bei dessen neuerlicher Zersetzung der kontinuierliche Vorgang des Angriffes der Anode durch das Anion unter Bildung eines löslichen und durch das Kathionprodukt wieder fällbaren Salzes keine Störung erleidet.

Dieses Verfahren gilt für Eisen, Kupfer und ähnliche Metalle. Bei Metallen, welche besser durch das Kathionprodukt gereinigt werden, erfolgt der Vorgang umgekehrt bei unangreifbarer Anode, wie bei Zink, Aluminium und ähnlichen Metallen.

Vorrichtung zur Sterilisierung von Flüssigkeiten mittelst Elektrizität. — Louis Gathmann in Washington. — D. R. P. 112714.

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Sterilisieren von Flüssigkeiten durch den elektrischen Strom. Sie besteht aus einem senkrecht in der Leitung angeordneten Gehäuse, in dessen oberem und unterem Ende senkrecht gegen einander verstellbare Elektroden derart angebracht sind, dass ihre Auswechselung ohne Abstellung des Wassers ermöglicht ist.

ALLGEMEINES.

Grossherzogliche Technische Hochschule zu Darmstadt. Verzeichnis der Vorlesungen und Uebungen über Chemie, einschliesslich Elektrochemie und Pharmacie, im Sommersemester 1901. Beginn des Sommersemesters am 23. April 1901.

Elemente der anorganischen Chemie, Geh. Hofrat Prof. Dr. Staedel, 6 Std. — Elemente der organischen und Agrikultur-Chemie, derselbe, 3 Std. — Theerfarbstoffe, Prof. Dr. Finger, 4 Std. — Einführung in die organisch-chemische Tageslitteratur, derselbe, 2 Std. — Praktikum im Farbstofflaboratorium, derselbe. — Chemisches Praktikum, Geh. Hofrat Prof. Dr. Staedel in Gemeinschaft mit Prof. Dr. Finger, Prof. Dr. Kolb, Dr. Heyl und Dr. Keppeler*). — Analytische Chemie I, Prof. Dr. Kolb, 2 Std. — Methoden der organischen Analyse, derselbe, 2 Std. — Colloquium über anorganische Chemie, derselbe, 1 Std. — Pharmaceutische Chemie, Privatdozent Dr. Heyl, 2 Std. — Ausmittelung der Gifte, derselbe, 1 Std. — Elektrochemie, Prof. Dr. Dieffenbach, 2 Std. — Chemische Technologie, derselbe, 2 Std. — Metallurgie, derselbe, 2 Std. — Elektrochemisches Colloquium, Prof. Dr. Dieffenbach in Gemeinschaft mit Dr. Neumann, 1 Std. — Chemisches Praktikum für Elektrochemiker, dieselben*). — Elektrochemisches Praktikum, dieselben*). — Chemisch-technisches Praktikum, dieselben*). — Die Nutzmetalle, Privatdozent Dr. Neumann, 1 Std. — Elektroanalyse, derselbe, 1 St. — Physikalische Chemie, Teil II, Privatdozent Dr. Rudolphi, 2 Std. — Theoretische Chemie, Teil II, Privatdozent Dr. Vaubel, 2—3 Std. — Chemisch-technische Untersuchung der Nahrungsmittel, Genussmittel und Gebrauchsgegenstände, Privatdozent Dr. Sonne, 1 Std. — Chemisch-technisches Colloquium, derselbe, 1 Std. — Untersuchen von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, Dr. Weller, 8 St. — Anleitung zu den mikroskopischen und bakteriologischen Untersuchungen von Nahrungs- und Genussmitteln, Obermedizinalrat Krausser und Dr. Weller, 4 Std. — Mineralogisches und geologisches Praktikum, Geh. Oberbergrat Prof. Dr. Lepsius, 2 Std. — Pharmakognosie, Obermedizinalrat Krausser, 1 Std. Vortrag 1 Std. Uebung.

Ueber ein Surrogat für Asbest. Von Hugo Borntraeger, Hannover. Bekanntlich befindet sich fast der ganze Asbesthandel in amerikanischen, russischen und italienischen Händen. Betrachten wir die wichtigeren Sorten näher, so sind alle verschieden. Der kanadische ist feinfaserig und wird zumeist für Asbestgewebe verwandt; der sibirische ist grau und dient speziell zum Filtrieren. Der beste ist und bleibt der italienische, welcher in grossen Platten langfaserig und silberglänzend vorkommt und speziell zu Dampfpackungen verwendet wird. Die Asbest-Vorräte können aber auch einmal erschöpft werden, wie auch Fälle eintreten können, dass durch Kriege oder Abnahme der Fundstätten eine hohe Preissteigerung erfolgen kann, resp. die Zufuhr eventuell ganz ausbleibt. Es ist deshalb wichtig, schon jetzt auf ein Surrogat hinzuweisen, das ich etwas näher beschreiben will. Bekanntlich ist das Asbest im wesentlichen weiter nichts als krystallisicrte kieselsaure Magnesia und zwar in Prozenten: 42,8 Magnesia, 44,3 Kieselsäure und 12,9 Wasser. Dieser Körper enthält auf 1 Magnesia ca. 1 Kieselsäure. Man kann nun einen ganz ähnlichen Körper auf chemischem Wege darstellen, indem man nämlich Magnesiumsalze mit Wasserglas-Lösung fällt. Operiert man z. B. mit Bittersalz und gewöhnlichem Natronwasserglas von 37° Bé, so erhält man aus 100 kg wasserfreiem Bittersalz und 300 kg Natronwasserglas von 37° Bé ca. 120 kg Magnesiasilicat nach dem Trocknen und Calcinieren, worin auf 1 Magnesia 4 Kieselsäure kommen. Will man nun ein dem Asbest entsprechendes Produkt haben, so muss man in dem Wasserglase entweder 1 Kieselsäure oder 2 Kieselsäure an Natron binden, indem man das Wasserglas vor dem Fällen mit der äquivalenten Menge Natronlauge versetzt. Da nun Bittersalz sehr teuer ist, empfehle ich folgendes Verfahren, nach dem auch die sogenannten Meissener Normal-Farbkörper hergestellt werden. Man löst 100 kg calc. Kieserit aus Stassfurt, ein Abraumsalz der Kalii-Industrie, in ca. 400 kg Wasser heiss auf und fällt diese Lösung nach dem Klären und Abgiessen in einem reinen Bottich mit 300 kg Wasserglas von 37 Bé unter gutem Umrühren aus und lässt absetzen, sieht ab, dekantiert 2mal mit heissem Wasser und filtriert dann den gelatinösen Niederschlag von Magnesiasilicat durch Filterpressen. Alsdann bringt man ihn nass in einen Calcinierofen aus Chamotte-Tafeln mit Unter- oder Oberfeuer (Unterfeuer ist besser wegen etwaigem Verlust durch Stauben) und erhitzt zum staubigen Trocknen. Ich baue solche Oefen in der Regel 3 m lang, 1 m breit, 0,4 m hoch. Derselbe fasst ca. 100 kg trockenes Magnesiasilicat. Das Rösten dauert ca. 12 Stunden, alsdann sieht man aus, lässt erkalten und

*) Das Laboratorium ist an allen Wochentagen ausgenommen Samstag) vormittags 8—12 und nachmittags 2—5 Uhr geöffnet.

mahlt noch ganz fein auf dem Kollergang. Das so hergestellte Produkt ist federleicht, staubfein und schneeweiss, dabei völlig unverbrennlich. Will man daraus künstlichen Asbest herstellen, so mischt man 2 Teile dieses Pulvers mit 1 Teil Pappe oder ausgelaugter Torffaser (nach dem Borntraeger'schen Verfahren von der Humussäure befreit) mit Wasser zusammen und trocknet diesen Brei unter gelindem Pressen. Diese Dichtungsmasse leistet vorzügliche Dienste und ist ein sehr gutes Surrogat für Asbest, dabei stellt sich der Preis noch etwas niedriger. (Gummi-Zeitung.)

Der Mineralreichtum der Erde. Die vom englischen Auswärtigen Amt offiziell herausgegebene Statistik über den Mineralreichtum der Erde enthält nicht nur für den Minenexperten, sondern auch für weitere Kreise gar manches von bedeutendem Interesse. So mag man wohl staunen, wenn man erfährt, dass die Zahl der in den Weltgruben und Minen beschäftigten Arbeiter fast gleich der Bevölkerung Londons ist, nämlich 4 355 204, wovon in Grossbritannien 875 603 beschäftigt sind. Letztere Zahl wird fast verdoppelt, wenn man auch die Kolonien hinzuzählt; in Ceylon allein sind 310 210 Grubenarbeiter, in Indien 310 888. Nach Grossbritannien kommen der Reihe nach: 1. Deutschland mit 498 569, 2. die Vereinigten Staaten mit 444 578, 3. Ceylon und Indien (s. o.), 4. Frankreich mit 292 821, 5. Russland mit 239 434, 6. Oesterreich-Ungarn mit 219 277, 7. Belgien mit 160 150 und 8. Japan mit 118 577 Arbeitern.

Allerdings stehen die finanziellen Ergebnisse der Grubenarbeit in keinem direkten Verhältnis zu der Zahl der Arbeiter, was auch selbstverständlich ist, wenn man bedenkt, dass die »schwarzen« Diamanten Newcastle's z. B. nicht dem Werte nach der weissen Sorte von Kimberley gleichstehen, obwohl die eigentliche industrielle Bedeutung der ersteren dennoch weit grösser ist. In Kimberley bringt der Durchschnittsarbeiter jährlich Diamanten im Werte von 336 £ zu Tageslicht, dagegen bemüht sich sein in den englischen Steinkohlen wühlender Kollege, um für 85 £ Brennmaterial an die Oberfläche zu schaffen. Am merkwürdigsten gestaltet sich aber der Vergleich zwischen Ceylon, wo 300 000 Arbeiter jährlich für 2 000 000 £ Plumbago produzieren und der Cape Colony, 17 065 Mann Mineralien (8'9 Diamanten) im Werte von 4 610 587 £ aus der Erde gewinnen.

Nach dem letzten offiziellen Berichte ist die Erzeugung von Mineralien in Grossbritannien gleich 77 415 063 £, inklusive Steinkohlen (64 119 382 £) und Eisenerz (3 500 000 £). In den Vereinigten Staaten 143 453 468 £ (Steinkohlen 41 000 000 £, Eisenerz 24 000 000 £, Petroleum 9 000 000 £). Wenn man dagegen die mineralische Erzeugung pro Kopf der Bevölkerung berechnet, so gestaltet sich das Verhältnis weniger günstig für das letztere Land, nämlich 40 s gegen 39 s für England. Dieser kleine Ueberschuss ist lediglich der Gewinnung von Gold und Silber zuzuschreiben, welche Edelmetalle jenseits des Oceans auf 27 000 000 £ berechnet werden. Was die kontinentalen Nationen betrifft, so steht Belgien allein fast auf der gleichen Stufe wie England. Deutschland erzeugt pro Kopf für 18 s 6 d, Frankreich 13 s, Oesterreich-Ungarn 9 s, Spanien 7 s und Russland bloss 4 s 6 d. In Chile steigt, infolge der relativ kleinen Bevölkerung und der enormen Nitrate-Industrie, die Erzeugung pro Kopf auf 50 s, obwohl die sonstigen wirtschaftlichen Verhältnisse jenes Landes viel zu wünschen übrig lassen.

Der Gesamtwert (im letzten offiziellen Jahre) der in den verschiedenen Hauptländern gewonnenen Mineralien ist wie folgt:

Vereinigte Staaten	143 453 468	£
Grossbritannien	77 415 063	„
Deutschland (haupts. Braunkohle, Eisen und Kupfer)	48 755 595	„
Russland (zum grössten Teil Petroleum)	29 749 243	„
Frankreich	25 624 240	„
Belgien	11 909 344	„
Oesterreich-Ungarn	11 400 000	„
Transvaal	16 955 000	„
Australien	18 000 000	„
Kanada	10 000 000	„

Die Kohlenausbeute der Welt beträgt 663 820 472 To., wovon 2/3 in England und Amerika und 1/6 in Deutschland gefördert werden. Die drei genannten Länder produzieren also mehr als 80 $^0/_0$ der Gesamt-Quantität.

Eisen: Weltausbeute 34 076 733 To. Gewonnen an einheimischen Erzen in den Vereinigten Staaten 12 000 000 To., in Grossbritannien 5 000 000, Spanien 3 958 376, Deutschland 3 795 046, Frankreich 1 679 300.

Gesamt-Erzeugung von anderen Metallen u. s. w.:

Kupfer	(metrisch)	To.	441 869
Gold	„	„	449
Blei	„	„	789 983
Silber	„	„	5 695
Zinn	„	„	77 533
Zink	„	„	470 994
Petroleum	„	„	15 771 631
Kochsalz	„	„	11 353 173

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Erdmann-Königs Grundriss der Allgemeinen Warenkunde. Unter Berücksichtigung der Mikroskopie und Technologie. Für Handelsschulen und gewerbliche Lehranstalten, sowie zum Selbstunterrichte entworfen und fortgesetzt von Prof. Dr. Otto Linné Erdmann und Chr. Rud. König. Dreizehnte vollständig neu bearbeitete Auflage von **Prof. Eduard Hanausek**, k. k. Schulrat, Vorstand des Laboratoriums für Warenkunde an der Wiener Handels-Akademie. Mit 270 Abbildungen. Leipzig 1901. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis M. 9.—, geb. M. 10.—.

Obschon Erdmann-Königs Warenkunde seit langen Jahren als gediegenes Lehrbuch bekannt ist, hat die jetzt erschienene 13. Auflage dennoch Anspruch auf eine besondere empfehlende Anzeige, da sie eine vollständig neue Bearbeitung gefunden hat. Prof. Ed. Hanausek von der Wiener Handels-Akademie, der nach dem Tode Prof. Königs die Umarbeitung zielbewusst leitete, hat es verstanden, den bewährten Grundsätzen treu zu bleiben und doch das Buch den Fortschritten in der Technik entsprechend so umzugestalten, dass es allen modernen Ansprüchen wiederum in vollem Masse entspricht.

Das Buch begnügt sich nicht, wie manche »Warenkundene, mit der Aufzählung einer grösseren Menge von Rohstoffen und Fabrikaten, sondern behandelt auch deren Gewinnung und Verarbeitung in chemisch- wie mechanisch-technischer Hinsicht in gedrängter, aber doch so umfassender Weise, dass es für die wichtigsten Handelsartikel die Benutzung besonderer Lehrbücher

der chemischen und mechanischen Technologie entbehrlich macht, soweit es sich nicht um ganz eingehende Fachstudien handelt.

Neben dieser technischen und naturwissenschaftlichen Seite ist aber auch die Statistik der Erzeugung und des Verbrauchs, der Ein- and Ausfuhr, der Wertschwankungen und vieles andere von allgemeinem Interesse sorgfältig mitgeteilt und alles, sowohl das Technische als Statistische, einheitlich dem Stand der Gegenwart gemäss behandelt.

Auch unseren engeren Fachgenossen wird das Werk ein wertvolles Hand- und Nachschlagebuch sein.

Fischer, Prof. Dr. Ferdinand, Handbuch der chemischen Technologie. 4. hez. 15. umgearbeitete Auflage. 1. Bd. Unorganischer Teil. Mit 607 Abbildungen. Leipzig 1900. Verlag von Otto Wigand. Preis M. 12.

Wir können zu unserer Freude konstatieren, dass bei der Bearbeitung der neuen Auflage dieses so rühmlich bekannten Werkes unser spezielles Fachgebiet, die Elektrochemie, eine ganz besonders sorgfältige Berücksichtigung erfahren hat. Wir finden die Fortschritte derselben unter Zugrundelegung der neuesten Litteratur ausführlich dargestellt, wobei in der Wiedergabe des Stoffes ausserdem noch eine Erleichterung des Studiums durch zahlreiche Illustrationen mit grossem Erfolge durchgeführt ist. Die Litteratur ist überall möglichst vollständig angegeben, so dass das Werk ein selten vollständiges Kompendium darstellt. Auch die nicht die Elektrochemie betreffenden Kapitel sind in der altbewährten Weise bearbeitet, in den Fortschritten der Neuzeit entsprechend ergänzt.

Schoop, Dr. P. Elektrische Bleichereien. Mit 21 Abbildungen. Sammlung elektrotechnischer Vorträge. Herausgegeben von Dr. Ernst Voit. 2. Band, 6. Heft. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. 1900.

Behrens, H. Professor an der Polytechnischen Schule in Delft. **Mikrochemische Technik.** Hamburg und Leipzig. 1900 Verlag von Leopold Voss. Preis M. 2.—.

Das neueste Werk des auf dem Gebiete der Mikrochemie rühmlichst bekannten Herrn Verfassers enthält in klarer Darstellung alle Handgriffe, Operationen u.s.w. der mikrochemischen Technik die jedem, der sich mit derartigen Arbeiten beschäftigt, willkommen sein wird.

Förster, Fritz, Oberingenieur. **Dynamoelektrische Maschinen und Akkumulatoren.** I. Band. Mit 60 in den Text gedruckten Figuren. Berlin 1900. Louis Markus, Verlagsbuchhandlung. Preis M. 4.50.

Ein leicht verständlich geschriebenes Werkchen, das sich insbesondere für solche eignen dürfte, die rasch einen Ueberblick über das behandelte Gebiet gewinnen wollen.

Rudolphi, Dr Max. Die Bedeutung der physikalischen Chemie für den Schulunterricht. Göttingen 1900. Verlag von Vandenhoek & Ruprecht. Preis 60 Pf.

Holland, A. La Théorie des Ions et l'Electrolyse. I. Vol. in-8° carre de 165 pages et 12 figures. Paris 1900. Verlag von Georges Carré et C. Naud. Preis gebunden 5 Fs.

Nernst, Prof. Dr. W. und Borchers, Dr. W. Jahrbuch für Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1899 VI. Jahrgang. Halle a/S. 1900. Verlag von Wilhelm Knapp. Preis M. 20.—.

Das Werk hat die alten Vorzüge, die wir bereits in unseren früheren Besprechungen hervorgehoben haben, aber auch die alten Fehler, über die wir uns ebenfalls bereits früher hinreichend ausgesprochen haben. (S. Jahrgang II. S. 167, III. S. 140, IV. S. 184, V. S. 156.) Wir haben demnach auch diesmal nichts hinzuzufügen, denn es gilt noch jedes Wort, das wir damals, insbesondere auch über die »Empfehlenswerten Veröffentlichungen«, über die Behandlung der Gegner u.s.w. gesagt haben. Interessant ist in letzterer Hinsicht, dass auf S. 18 noch speziell darauf hingewiesen wird, dass ein Herr, der über Theorien der Elektrolyse allerdings von einem Standpunkte aus schrieb, die den Ansichten des Herrn Verfassers konträr ist, auch ein Werk über das »Geschlechtsleben der Schnecken« verfasst hat!! Man sieht, es ist genau der alte Ton, den wir auch schon früher genügsam kennzeichneten. Besonders wertvoll sind in dem Werke die Zusammenstellungen der Patente für jeden Abschnitt, die ein sehr brauchbares Material darstellen. Die Ausstattung ist ebenfalls wie in den Vorjahren vorzüglich.

Biedermann, Dr. Rudolf. Chemiker-Kalender 1901. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenleute u.s.w. Zweiundswanzigster Jahrgang. Mit einer Beilage. Berlin 1901. Verlag von Julius Springer. Preis M. 4. In Leder geb. M. 4.50.

Die neue Auflage ist in mancher Hinsicht erweitert, insbesondere in dem Kapitel »Technisch-chemische Untersuchungen« den metallurgischen Prüfungsmethoden eine erhebliche Erweiterung zu Teil geworden. Auch die neue Tabelle über Schwefelsäure und Alaun, sowie die Zusammenstellung wichtiger Naphthalin - Derivate sind noch besonders hervorzuheben.

Weinstein, Dr. B., Kaiserlicher Regierungsrat and Universitäts-Professor. **Die Erdströme im deutschen Reichstelegraphengebiet** und ihr Zusammenhang mit den erdmagnetischen Erscheinungen. Auf Veranlassung und mit Unterstützung des Reichspostamts sowie mit Unterstützung der Königlich preussischen Akademie der Wissenschaften, im Auftrage des Erdstrom-Komités des elektrotechnischen Vereins bearbeitet und herausgegeben. Mit einem Atlas, enthaltend 19 lithographierte Tafeln. Braunschweig 1900. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis M. 4.—.

Die vorliegende Veröffentlichung, welche eines der interessantesten und aktuellsten Gebiete behandelt, dürfte, umsomehr, da sie sich auf reichhaltiges und aus besten Quellen stammendes Material stützt, mit Recht das Interesse der weitesten Kreise erregen, und wir wollen daher nicht verfehlen, unsere Leser auf dieselbe aufmerksam zu machen.

Bezold, Wilhelm von. Theoretische Betrachtungen über die Ergebnisse der wissenschaftlichen Luftfahrten des Vereins zur Förderung der Luftschiffahrt in Berlin. Mit 17 in den Text eingedruckten Abbildungen. Braunschweig 1900 Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis M. 1.—

Erdmann, Prof Dr. H. Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2. Aufl. Mit 287 Abbildungen, einer Rechentafel u. sechsfarbigen Tafeln. Braunschweig 1900. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis in Leinen geb. M. 15.—, in Halbfranz geb. M. 16.—.

Von dem üblichen Schema, nach welchem eine grosse Anzahl von Lehrbüchern der Chemie verfasst sind, weicht das vorliegende in wohlthuender Weise ab. Es stellt sich insofern von vornherein auf eine höhere Stufe, als es sich nicht damit begnügt, lediglich Thatsachen aneinanderzureihen. Es fesselt vielmehr durch die interessante Art der Darstellung des Stoffes einerseits das Interesse des Lesers vom ersten bis zum letzten Buchstaben; andrerseits sind die Ausführungen

stets so gehalten, dass der Lesende zu immerwährender Gedankenarbeit angehalten wird, so dass er die behandelte Materie kritisch zu betrachten und dadurch am besten zu beherrschen lernt. Bei jedem einzelnen der behandelten Stoffe ist neben dem Vorkommen, der Darstellung und den Eigenschaften auch auf die Geschichte, auf die chemische Technik, auf die Experimente mit demselben, auf die analytischen Verhältnisse und auf sonstige interessante und wissenswerte Thatsachen ganz besonders eingegangen. Es bietet somit das Werk eine solche Fülle des Wissenswerten, wie man es selten je findet. Dabei zeichnet sich die Diktion durch Klarheit und die Schilderung durch Schönheit aus; die Ausstattung ist sehr gediegen und der Preis im Verhältnis zum Gebotenen ein mässiger — kurzum, es liegt hier ein Werk vor, dass man gern und freudig und mit gutem Gewisen jedermann empfehlen kann und das eine wertvolle Bereicherung der Bibliothek eines jeden Fachgenossen bilden wird.

Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 39. Jahrgang. 1900. Erstes Halbjahr. Erste Hälfte. Berlin 1900. R. Gaertners Verlagsbuchhandlung. Hermann Heyfelder.

Schmidt - Hennigker, Fr. Elektrotechnikers Litterarisches Auskunftsbuch. Die Litteratur der Elektrotechnik, Elektrizität, Elektrochemie, des Magnetismus, der Telegraphie, Telephonie, Blitzschutzvorrichtung, Röntgenstrahlen, sowie der Karbid- u. Acetylen-Industrie der Jahre 1884—1900 (geschlossen am 1. Okt. 1900). Leipzig 1900. Verlag von Oskar Leiner. Preis 85 Pf.

Die neue Auflage — es ist die sechste — ist ergänzt und mit grossem Fleisse und grosser Sorgfalt durchgearbeitet worden, so dass sie einen sehr vollständigen und zuverlässigen Führer durch das grosse Gebiet der elektrotechnischen Litteratur darstellt.

Ludwig, Dr. Anton. Taschenbuch für den Acetylen-Techniker 1901. Ein praktischer Leitfaden für Fabrikanten und Installateure von Acetylen-Apparaten, Besitzer, Leiter und Beamte von Acetylen-Anlagen u. Karbidwerken nebst Adressbuch der Karbid- u. Acetylen-Industrie. Zweiter Jahrgang. Berlin, Verlag von S. Calvary & Co. Preis M. 3.—.

Das in seiner neuen Auflage zu stattlichem Umfange angewachsene Werkchen stellt ein gutes Kompendium alles Wissenswerten über das Acetylen dar, welches wir allen Interessenten aufs beste empfehlen.

Elektrotechnikers Notizkalender. Sechster Jahrgang. 1900/1901. Preis M. 1.50. Leipzig, Verlagsbuchhandlung Schulze & Co., Lange Strasse 28.

GESCHÄFTLICHES.

Die Westinghouse Elektrizitäts-Aktiengesellschaft teilt uns mit, dass sie hierselbst eine Gesellschaft unter der Firma Westinghouse Elektrizitäts-Aktiengesellschaft errichtet hat.

Zweck der Gesellschaft ist die Lieferung von elektrischen Maschinen und Apparaten für Elektrizitäts-Anlagen jeder Art und jeden Umfanges.

Sie führen selbstverständlich auch komplette Anlagen für elektrische Beleuchtung, elektrische Kraftübertragung, ferner elektrische Strassen-, Klein- und Vollbahnen sowie elektrochemische und Anlagen für Elektrolyse aus.

Durch Beschluss der Generalversammlung sind die beiden Aktiengesellschaften **S. Bergmann & Co.,** Aktiengesellschaft, Fabrik für Isolier-Leitungsrohre und Spezial-Installations-Artikel für elektrische Anlagen, und Bergmann-Elektromotoren- und Dynamo-Werke, Aktiengesellschaft mit einander fusioniert worden. Die Fortführung der durch die Fusion verschmolzenen Bergmann-Unternehmungen geschieht unter der neuen Firma Bergmann-Elektrizitätswerke, Aktiengesellschaft, doch tritt ausser dieser Firmenänderung keinerlei Aenderung in der Geschäftsführung ein, indem für die Leitung des Gesamtunternehmens die gleichen Persönlichkeiten an der Spitze stehen, welche bisher die Geschäfte der beiden fusionierten Aktiengesellschaften führten. Alle Geschäfte der fusionierten Gesellschaften werden auch fernerhin getrennt behandelt und diejenigen der früheren Firma S. Bergmann & Co., Aktiengesellschaft, Fabrik für Isolir-Leitungsrohre und Spezial-Installations-Artikel für elektrische Anlagen, mit der neuen Firma Bergmann-Elektrizitätswerke, Aktiengesellschaft und dem Zusatz »Abteilung J (Installationsmaterial)« Hennigsdorferstr. 33—35, dagegen die Geschäfte der früheren Firma Bergmann-Elektromotoren- u. Dynamowerke, Aktiengesellschaft mit dem Zusatz »Abteilung M (Maschinenabteilung)«, Oudenarderstr. 23—32 bezeichnet, dieselben sind auch von einander gesondert zu adressieren.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21f. B. 27067. Elektrische Bogenlampe mit mehreren Kohlenpaaren. Zus. z. Anm. B. 26626. — Curt Börner, Berlin, Brückenstr. 10.

Kl. 21f. A. 6988. Einrichtung zum Betriebe von Nernst-Lampen. — Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. B. 25933. Bogenlampe. — Hugo Bremer, Neheim a. R.

Kl. 21f. Sch. 15912. Einrichtung zur selbstthätigen Ausschaltung des Heizkörpers bei Glühlampen mit Leuchtkörpern aus Leitern zweiter Klasse. — Ernest Schattner u. J. William Harmer, Norwich, Engl.; Vertr.: Arthur Baermann, Berlin, Karlst. 40.

Kl. 21f. B. 26626. Elektrische Bogenlampe mit mehreren Kohlenpaaren. — Curt Börner, Berlin, Brückenst. 10.

Kl. 21a. F. 12802. Verfahren zur Verstärkung von telephonisch oder phonographisch aufgenommenen Gesprächen. — S. Lemvig Fog, Kopenhagen, Stockholmsgade 43; Vertr.: Hugo Pataky u. Wilhelm Pataky, Berlin, Luisenstr. 25.

Kl. 21a. P. 11511. Verfahren zum Empfangen und zur verstärkten Wiedergabe von Nachrichten, Signalen o. dgl.; Zus. z. P. 109569. — Valdemar Poulsen, Kopenhagen; Vertr.: Hugo Pataky u. Wilhelm Pataky, Berlin, Luisenstr. 25.

Kl. 21a. W. 15812. Vorrichtung zur selbstthätigen telegraphischen Uebermittlung von Nachrichten. — Ludwig Wojniewicz, Krivoi-Rog, Russl.; Vertr.: C. v. Ossowski, Berlin, Potsdamerstr. 3.

Kl 21d. C. 8674. Einrichtung zur Erzeugung einer erhöhten, aber nur kurze Zeit dauernden Arbeitsleistung, mit Hilfe einer verhältnismässig schwachen Elektrizitätsquelle. — Anacl de Castro u. Henry W. Schlomann, New-York; Vertr.: Paul Brögelmann, Berlin, Leipzigerstr. 26.

Kl. 40a. S. 13228. Zinkgewinnungsofen mit getrenntem Schmelz- und Reduktionsraum. — Amédée Séhillot, Paris; Vertr.: Max Schöning, Berlin, Lindenstr. 11.

Kl. 48a. F. 12566. Mit einem anderen Metall überzogener Draht aus Kupfer oder anderem wertvollen Metall. — Felten & Guilleaume, Carlswerk-Akt.-Gesellsch., Mülheim a. Rh.

Erteilungen.

Kl. 12k. 115462. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick. — Deutsche Ammoniakwerke, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Köln a. Rh.

Kl. 12k. 115725. Einrichtung zur gleichmässigen Erhitzung von Gasgemischen. — J. Mactear, London; Vertr.: Ottomar R. Schulz u. Franz Schwenterley, Berlin, Leipzigerstr. 131.

Kl. 12l. 115677. Verfahren zur Reinigung von Salzsoole. — von Glenck, Kornmann & Cie., Schweizerhalle b. Basel; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann u. Th. Stort, Berlin, Hindersinstr. 3.

Kl 12p. 115517. Verfahren zur Darstellung von ψ-Tropin aus Tropinon durch elektrolytische Reduktion. — Firma E. Merck, Darmstadt, Mühlstr. 33.

Kl. 12o. 115516. Verfahren zur Gewinnung von o-Chlorbenzaldehyd aus dem bei der Chlorierung des o-Nitrotoluols neben o-Nitrobenzylchlorid entstehenden o-Chlorbenzylchlorid. — Kalle & Co., Biebrich a. Rh.

Kl. 12n. 115463. Verfahren zur Darstellung von Chromoxydulsalzen durch elektrolytische Reduktion von Chromoxydsalzen. — C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim.

Kl. 12n. 115989. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen von hohem Kupfergehalt. — Dr. E. Bronnert, Niedermorschweiler i. E., Kr. Mülhausen, Dr. M. Fremery u. J. Urban, Oderbruch, Reg.-Bez. Aachen.

Kl. 12l. 115988. Verfahren zur Darstellung von Kaliumbicarbonat. — Dr. M. Goldschmidt, Charlottenburg, Carmerstr. 1.

Kl. 21f. 115792. Elektrische Glühlampe mit einem aus zwei parallel geschalteten Leitern bestehenden Glühkörper. — Ch. Petersen, Christiania; Vertr.: R. Deissler, J. Maemecke u. Fr. Deissler, Berlin, Luisenstr. 31a.

Kl. 21a. 115706. Vorrichtung zum Schutze des beim Fernsprecher Beschäftigten vor zufällig in die Fernsprechleitung übertretenden hochgespannten Starkströmen. — Dr. J. Pulnj, Prag; Vertr.: E. Wentscher, Berlin, Gleditschstr. 37.

Kl. 21f. 115708. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrische Glühlampen aus Bor oder Silicium. — A. Blondel, Paris; Vertr.: Carl Fr. Reichelt, Berlin, Luisenstr. 36.

Kl. 21f. 115709. Elektrischer Glühkörper. — L. de Somzée, Brüssel; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstrasse 32.

Kl. 21f. 115750. Einrichtung zum Halten des Ersatzfadens bei der Wiederherstellung ausgebrannter Glühlampen. — M. Dumont, Paris; Vertr.: Hans Helmann, Berlin, Neue Wilhelmstr. 13.

Kl. 21b. 115680. Elektrode für Primär- wie Sekundärelemente. — W. B. Bary, St. Petersburg; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21b. 115753. Galvanisches Element; Zus. z. Pat. 114740. — Dr. C. Kaiser, Heidelberg.

Kl. 21f. 115500. Lampe mit Leuchtkörpern aus Leitern zweiter Klasse. Zus. z. Pat. 114241. — Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21b. 115953. Elektrische Sammelbatterie mit gefässförmigen Elektroden. Zus. z. Pat. 100776. — A. Tribelhorn, Zürich; Vertr.: Dagobert Timar, Berlin, Luisenstr. 27/28.

Kl. 21c. 115666. Schalter zur Regelung einer aus Sammlern gespeisten elektrischen Treibmaschine. — R. Belfield, London; Vertr.: Henry E. Schmidt, Berlin, Blücherstr. 10.

Kl. 40a. 115746. Aus Portlandzement und einem Oxyd hergestelltes Diaphragma für die feurigflüssige Elektrolyse. — J. D. Darling u. Ch. L. Harrison, Philadelphia; Vertr.: E. Hoffmann, Berlin, Friedrichstr. 64.

Kl. 40a. 115972. Verfahren zur Gewinnung bezw. Abscheidung von Zinkoxyd und Zinkcarbonat aus Ammoniumcarbonat und Ammoniak enthaltenden Zinklösungen. — G. Rigg, Swansea; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 12h. 141049. Elektrolytischer Wasserzersetzungs-Apparat mit in einiger Entfernung vom Boden angeordneten und in je eine oben hermetisch abgeschlossene, unter perforierte Glas- oder Kaolinröhre eingesetzten Elektroden aus Blei oder Stahl. M. U. Schoop, Köln a. Rh., Niederichstr. 6.

Kl. 21b. 140948. Galvanisches Element mit besonderem Raum für chemische Präparate, in welchen ein von aussen kommendes Rohr zum Einfüllen von Flüssigkeit einmündet. Emil Schwarzfeld, Berlin Naunynstr. 52.

Kl. 21c. 140424. Schutznetz für elektrische Hochspannungsleitungen, bei welchem die einzelnen Querdrähte an den umgebogenen Enden zwischen die Ringe der Längsdrähte eingeklemmt und zugedrückt werden. Heinrich Lianartz, Saaralben.

Kl. 21b. 140595. Elektrode aus gewelltem Metallblech für galvanische Elemente. F. Walloch, Berlin, Köpenickerstr. 55.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. **Heft 2.** **1. Mai 1901.**

GALVANISCHE BATTERIE MIT INNERER HEIZUNG.

Von *William Stepney Rawson.*

In galvanischen Batterien, bei welchen die Elektrizität durch die oxydierende Einwirkung eines geschmolzenen Salzes auf ein geschmolzenes Metall erzeugt wird, wurde zum Schmelzen des Salzes und des Metalles bisher im wesentlichen eine äussere Heizung benutzt, wobei eine teilweise innere Heizung nur nebenbei mit der Erzeugung des elektrischen Stromes infolge Oxydation der Kohle bezw. der Kohlenwasserstoffe auftrat (vergl. die deutsche Patentschrift 106231).

Fig. 6. Längsschnitt durch die Batterie.

Ferner besteht bei den bekannten Einrichtungen das teilweise dem Feuer ausgesetzte Batteriegefäss in der Regel aus Eisen, das ein guter Wärmeleiter ist. Abgesehen davon, dass hierdurch ein Verlust an Wärme durch Strahlung eintreten kann, lässt die Haltbarkeit dieses metallenen Batteriegefässes viel zu wünschen übrig.

Abhilfe nach beiden Richtungen hin lässt sich nun mit vollem Erfolge dadurch schaffen, dass man von der äusseren Heizung gänzlich Abstand nimmt und die Heizung des Elementes allein von innen durch Einblasen bezw. Verbrennen eines geeigneten Gemisches von Kohlenwasserstoffen oder kohlenwasserstoffhaltigen Gasen und Sauerstoff bezw. sauerstoffhaltigen Gasen bewirkt, wobei die Zufuhr bequem in solcher Weise geregelt werden kann, dass eine vollkommene Verbrennung des Sauerstoffes stattfindet, also keine oxydierende Einwirkung des letzteren auf das Metall eintreten kann. Bei leicht oxydierbaren Metallen, wie beispielsweise Blei, das für Elemente der in Rede stehenden Art in erster Linie in Betracht kommt, ist es zweckmässig, das kohlenwasserstoffhaltige Gas in einem entsprechenden Uebersehuss zuzuführen, was

sich durch passende Einstellung der betreffenden Regelungsorgane erreichen lässt. Die auf diese Weise innerhalb des Elementes erzeugte Wärme kann nun für die Stromerzeugung in vollem Umfange nutzbar gemacht werden, wenn das Batteriegefäss aus einem die Wärme schlecht leitenden Stoff hergestellt ist. Letzteres wird daher vorzugsweise aus Magnesiasteinen gefertigt,

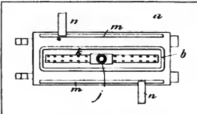


Fig. 7. Batterie von oben gesehen.

einem Stoffe, der bereits bei dem inneren Gefäss des durch die britische Patentschrift 15903 vom Jahre 1897 bekannt gewordenen Elementes verwendet worden ist. Von der innerhalb des Batteriegefässes erzeugten Hitze dringt demnach erheblich weniger nach aussen, als wenn dasselbe aus Eisen bestände, und es lässt sich die Brennstoffzufuhr fast genau dem Strombedarf anpassen, was gegenüber der äusseren Beheizung ebenfalls ein Vorzug ist.

Bei der in der Zeichnung dargestellten Form des verbesserten Elementes ist *a* das aus einem die Wärme und Elektrizität schlecht leitenden, strengflussigen Stoff, z. B. Magnesiasteinen, hergestellte Batteriegefäss, das durch den aus demselben Stoff bestehenden Deckel *c* geschlossen ist und die poröse Magnesiazelle *b* enthalt. Diese dient in bekannter Weise zur Aufnahme des Salzes und ist von der vom Gefäss *a* eingeschlossenen flussigen Metallmasse, vorzugsweise geschmolzenem Blei, umgeben. In das Metall hinein tauchen eiserne Elektrodenplatten *m*, die oben Ableitungsstreifen *n* besitzen. In die Magnesiazelle *b* hinein ragt ein Rohr *j*, das unten seitliche, durchbrochene Ausläufer *k* besitzt. Durch *j* und *k* kann Sauerstoff bezw. Luft zur Regeneration des Salzes eingeblasen werden. Der Ueberschuss entweicht durch das Rohr *l*.

Durch den Deckel *c* hindurch gehen ferner die Röhren *g*, *h*, *i*, von denen *g* zur Einführung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases oder Dampfes, *h* zur Einführung des sauerstoffhaltigen Gases oder Dampfes und

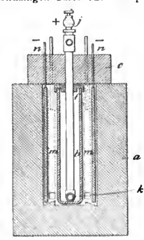


Fig. 8. Querschnitt durch die Batterie.

i zur Abführung der Verbrennungsprodukte dient. Die bei *g* und *h* entstehende Gebläseflamme giebt ihre Wärme an das zweckmässig bereits vorher geschmolzene bezw. geschmolzen eingefüllte Metall ab und hält durch Vermittelung dieses auch das Salz geschmolzen, so dass bei Schluss des Stromkreises die Stromerzeugung sofort einsetzt.

ÜBER EIN DIAGRAMM DER ERNIEDRIGUNG DER GEFRIERPUNKTE FÜR ELEKTROLYTE.

Von Prof. *J. G. Mac Gregor.*

Folgende Abhandlung beschreibt eine graphische Methode, die einen Ueberblick über die Kenntnisse gestattet, welche wir von der Beziehung der Erniedrigung des Ge-

frierpunktes zu dem Zustand der Ionisation in wässerigen Lösungen von Elektrolyten besitzen, und welche zeigt, dass das Studium eines solchen Diagramms viel zur Aufklärung folgender Fragen beiträgt.

1.[1]) Hat die Erniedrigung beständig einen gemeinsamen Wert für alle Elektrolyte, und wenn es der Fall ist, wie gross ist derselbe?

2. Welches ist der Zustand der Verbindung und welches die Art der Ionisation der in der Lösung befindlichen Elektrolyten?

Konstruktion und Eigenschaften des Diagramms.

Wenn eine ausserordentlich verdünnte Lösung einen Elektrolyten enthält, dessen Molekül, wie es in der Lösung besteht, p Aequivalente besitzt und sicb in q freie Ionen auflöst und wenn d sein Ionisationskoeffizient und k seine Erniedrigungskonstante ist, so ist die äquivalente Erniedrigung

$$\delta = \frac{k}{p}\Big(1 + a\,(q-1)\Big).$$

Wenn wir daher ein Diagramm von Kurven mit Ionisationskoeffizienten als Ordinaten und mit äquivalenten Erniedrigungen als Abscissen zeichnen, so müssen die resultierenden Kurven bei äusserster Verdünnung ($a = 1$) die durch obige Gleichung dargestellten graden Linien berühren, vorausgesetzt, dass für k, p und q die geeigneten Werte eingesetzt werden. Diese graden Linien, die der Kürze halber Tangenten jener Kurven heissen mögen, können sofort in dem Diagramm gezeichnet werden, wenn man für k, p und q irgend welche zulässigen Werte annimmt. In dem beigegebenen Diagramm[2]) sind die gestrichelten Linien die Tangenten für die zu untersuchenden Elektrolyten bei verschiedenen Annahmen bezüglich der Beschaffenheit in der Lösung und der Art der Ionisation und für $k = 1.85$. Sie sind mit den Ziffern 1—2, 2—3 u. s. w. bezeichnet. Die erste Ziffer giebt die Anzahl der Aequivalente des Moleküls an, welche zum Bestehen in der Lösung angenommen worden ist, und die zweite die Anzahl der freien Ionen, in welche das Molekül sich auflösen soll. So ist 1—2 die Tangente für einen Elektrolyten wie NaCl unter der Annahme, dass es in der Lösung in einzelnen Molekülen besteht, von denen jedes daher ein Aequivalent besitzt und sich in zwei Ionen auflöst. Nimmt man eine Verbindung von doppelten Molekülen mit unveränderter Art der Ionisation an, so würde seine Tangente 2—4 sein, und sie wäre 2—2, wenn die doppelten Moleküle sich in Na und $NaCl_2$ auflösen sollen. Die Linie für H_2SO_4 würde 2—3 sein unter der Voraussetzung, dass ihre Moleküle sich nicht verbinden und so zwei Aequivalente haben, und dass sich jedes Molekül in 3 Ionen auflöst; die Linie 4—6 würde sich ergeben bei einer Verbindung von doppelten Molekülen, von denen jedes sich in 6 Ionen auflöst.

Die punktierten Linien sind die Tangenten für andere Werte von k, —1.83, 1.84, 1.86, 1.87.

Die Kurve für irgend einen gegebenen Elektrolyten muss sich vom Durchschnittspunkt seiner Tangente mit der Linie $a = 1$ entfernen. Welches auch ihre Form sein mag, so sollen folgende theoretischen Erwägungen vorweggenommen werden: Die gleichwertige Erniedrigung in verdünnten Lösungen von Nicht-Elektrolyten ist proportional dem osmotischen Druck P und der Verdünnung V, welche dem Produkt aus dem Druck p und dem spezifischen Volumen v (bei Gasen) entspricht. Wenn p v in Bezug auf v abgesetzt wird, so ist die resultierende Kurve konvex gegen die v-Achse und geht im allgemeinen durch einen dem Minimum von p v entsprechenden Punkt. Wenn P V und daher die äquivalenten Erniedrigungen in Bezug auf V abgesetzt werden, könnte man Kurven von derselben allgemeinen Form erwarten. In einigen Fällen ist dies auch durch Experimente bestätigt worden. Da bei Gasen die Veränderlichkeit von p v der gegenseitigen Wirkung der Moleküle und ihres begrenzten Volumens zugeschrieben wird, so schreibt man bei Lösungen die Veränderlichkeit von P V ähnlichen störenden Einflüssen zu.

Infolge der Ionisation wird die Kurve eines Elektrolyten sich von derjenigen eines Nicht-Elektrolyten unterscheiden 1. wegen der Veränderung, welche in der Anzahl der freie Ionen einschliessenden Molekülen pro Volumeneinheit und 2. wegen der Veränderung, welche durch die vorher erwähnten störenden Einflüsse bewirkt wird. Die erste ist zweifellos die wichtigste, und ich werde für den vorliegenden Zweck die zweite vernachlässigen. Jetzt nimmt die Trennung mit der Verdünnung beständig zu. Wenn daher die Vereinigung der Moleküle nicbt eintritt und wenn die Art der Ionisation sich nicht ändert, muss die äquivalente Erniedrigung durch die Trennung sich vergrössern in einem Verhaltnis, welches mit der Verdünnung wächst. Die Aenderung, welche in der Kurve durch die Trennung und zu-

[1]) Ueber diese Frage siehe auch eine jüngst von der Royal Society of Canada mitgeteilte Arbeit, welche in ihren Transactions 1900 veröffentlicht worden.

[2]) Siehe die nächste Nummer dieser Zeitschrift.

nehmende Verdünnung eintritt, wird daher eine zur Achse der äquivalenten Erniedrigungen Parallele sein. Die resultierende Kurve wird daher gegen die Achse der Verdunnung konvex bleiben, sie wird aber weniger geeignet sein, das Minimum zu erreichen, als die Kurve eines Nicht-Elektrolyten.

Wenn wir jetzt die äquivalente Erniedrigung mit den Ionisationskoeffizienten in Verbindung bringen, anstatt mit der Verdünnung, so wird das Resultat dasselbe sein, als ob man die Verdünnungsordinaten der verschiedenen Punkte der eben erwähnten Kurve im Verhältnis der zunehmenden Verdünnung verkürzt hätte, wodurch die Kurve konvex bleibt, gegen eine Achse, welche vorher die Achse der Verdünnungen war, jetzt aber die Achse der Ionisationskoeffizienten ist.

Wenn daher in der Vereinigung der Moleküle oder in der Art der Ionisation keine Aenderung eintritt, muss die Kurve eines Elektrolyten im Diagramm am Durchschnitt ihrer Tangente tangential zu jener Linie abschweifen und, da die Verdünnung sich vermindert, nach rechts abbiegen, wobei sie möglicherweise durch einen Punkt des Minimums der äquivalenten Erniedrigung hindurchgeht. Wir können von einer solchen Kurve sprechen als der Normalkurve für die Art der Ionisation und für die Tangente, welche den gegebenen Bedingungen in Bezug auf Zusammensetzung in der Lösung entspricht.

Wenn die Art der Ionisation infolge der konstant bleibenden Zusammensetzung des Elektrolyten in der Lösung sich ändert in dem Masse, wie die Verdünnung sich vermindert, und zwar in der Weise, dass die Moleküle sich im Durchschnitt in eine kleinere Anzahl von Ionen auflösen, so wird die äquivalente Erniedrigung sich rascher vermindern, als es sonst der Fall wäre. Die Krümmung der Kurve wird sich daher vermindern; sie kann auch möglicherweise Null werden und das Zeichen ändern, so dass die Kurve in Bezug auf die Achse der Ionisationskoeffizienten konkav wird und möglicherweise die Tangente durchschneiden kann. In einem solchen Falle wird sie vom Ausgangspunkte mit der Normalkurve der Tangente coïncidieren, welche durch die Anfangsbedingungen in Bezug auf Vereinigung und Art der Ionisation bestimmt ist, und schliesslich auch mit der Normalkurve der Tangente, welche durch die Endbedingungen bestimmt ist; zwischen Anfang und Ende geht sie allmählich von der einen zur andern über.

Wenn die Vereinigung der Moleküle in doppelte oder vielfache Moleküle bei Verminderung der Verdünnung eintritt, wird, da die Art der Ionisation dieselbe bleibt, die äquivalente Erniedrigung sich schneller vollziehen als sonst, und die allgemeine Wirkung auf die Form der Kurve wird von derselben Art sein als unter den eben betrachteten Bedingungen. Die Normal-Kurven der durch die letzten Bedingungen bestimmten Tangenten werden aber in beiden Fällen ganz verschiedene sein.

Es folgt also daraus, dass wir durch die graphische Aufzeichnung der Kurven für die beobachtete Erniedrigung in Bezug auf den Ionisationskoeffizienten und durch das Einzeichnen der Tangenten für verschiedene Werte der Erniedrigungs-Konstanten und bei verschiedenen Annahmen in Bezug auf Vereinigung und Art der Ionisationen im stande sind, mit geringerer oder grösserer Genauigkeit zu bestimmen, welches der Zustand der Vereinigung und der Art der Ionisation ist, welches die Tangenten sind, auf deren Schnittpunkte die Kurven hinauslaufen würden, wenn man beiäusserster Verdünnung Beobachtungen anstellen könnte, und ob die Werte der Erniedrigung konstant sind, welchen diese Linien entsprechen.

Gegebene Grössen für Bestimmung des Diagramms.

Um die experimentellen Kurven zu zeichnen, müssen wir entsprechende Werte der Erniedrigung und des Ionisationskoeffizienten für den Gefrierpunkt haben, was für die meisten Fälle bei 0° C. nahezu genügen würde. Die ersteren werden durch direkte Messung erhalten; die letzteren jedoch können nur indirekt aus Beobachtungen der Leitungsfähigkeit gemessen werden. Es ist natürlich nicht bekannt, wie genau die Ionisationskoeffizienten selbst während des Durchganges des Stromes auf diese Weise bestimmt werden können, oder wenn der Zustand der Ionisation während des Durchganges des Stromes als der gleiche betrachtet wird, wie derjenige, wenn der Strom nicht zirkuliert. Aber da gezeigt worden ist, dass elektrisch bestimmte Koeffizienten uns in den Stand setzen, innerhalb der Grenzen des Beobachtungsfehlers nicht nur die Leitungsfähigkeit und die Resultate der Elektrolysen[1]) von mässig verdunnten komplexen Lösungen vorherzusagen, sondern auch ihre Dichtigkeit, Viscosität und andere

[1]) Mac Gregor: Trans. Roy. Soc., Can. (2), 4, Sec. 3, 117, 1898.

nicht elektrische Eigenschaften[4]), so scheint es wahrscheinlich, dass für mässig verdünnte und sehr verdünnte Lösungen elektrisch bestimmte Koeffizienten annähernd genau sind, und zwar nicht nur für eine Lösung, welche vom Strom durchflossen wird, sondern ganz allgemein.

Leider sind nur wenig verwertbare Daten von Ionisationskoeffizienten vorhanden. Whetham[5]) hat jüngst einige höchst wertvolle Bestimmungen veröffentlicht, indem er die Leitungsfähigkeit von 0° von einer Reihe von sehr verdünnter Lösungen mass. Er fand dadurch das Verhältnis der äquivalenten Leitungsfähigkeit zum Maximum der äquivalenten Leitungsfähigkeit. Bei neutralen Salzen sind seine Koeffizienten von gutem Nutzen. Bei Sauren jedoch scheinen sie zu hoch zu sein. Denn das Maximum der äquivalenten Leitungsfähigkeit einer Säure ist wahrscheinlich niedriger als es der Fall wäre, wenn der störende Einfluss nicht vorhanden wäre, wodurch die Konzentrationskurve der äquivalenten Leitungsfahigkeit nicht nur einen Maximum-Punkt erreicht, sondern auch durch diesen hindurchgeht.

Archibald und Barnes[6]), welche in meinem Laboratorium arbeiten, massen die Leitungsfähigkeit bei 0° und 18° für eine Anzahl von verdünnten Lösungen, bei welchen das Verhältnis der zwei Leitungsfähigkeiten konstant wurde; und bei der Annahme, dass dieses Verhältnis auch bei äusserster Verdünnung dasselbe sein würde, berechneten sie die äquivalente Leitungsfähigkeit bei äusserster Verdünnung für 0° aus Kohlrausch's Werten für 18°. Sie wandten diese Methode nur an, weil die Verfahren nicht brauchbar waren, mit denen Beobachtungen bei äusserster Verdünnung gemacht werden konnten. Wenn das erwähnte Verhältnis bei zunehmender Verdünnung wirklich konstant wird, so ergiebt die Methode Koeffizienten mit zu niedrigen oder zu hohen Werten, je nachdem das Verhältnis bei mässigen Verdünnungen sich mit der Verdünnung vermindert oder vermehrt (bei KCl und K_2SO_4 fand man eine Zunahme). Wahrscheinlich wird es innerhalb der Grenze des Beobachtungsfehlers konstant werden, ehe es den konstanten Wert wirklich erreicht. Und wenn es mit der Verdünnung geringen Schwankungen unterworfen ist, selbst wenn sich dieselben über den ganzen konstanten Wert erstrecken, kann man es als konstant ansehen, wenn es wirklich durch einen Maximum- oder Minimum-Punkt hindurchgeht.

Déguisne's[7]) Beobachtungen über die Veränderlichkeit der Leitungsfähigkeit bei einer Temperatur zwischen 2° und 34° C. haben mich durch die eben erwähnte Methode in den Stand gesetzt, in einigen Fällen rohe Bestimmungen der Ionisationskoeffizienten unter der Annahme vorzunehmen, dass die empirischen Konstanten bis zu 0° hinunter in Anwendung kamen. Bei Déguisne's Beobachtungen wird das Verhältnis der Leitungsfähigkeiten bei 0° und 18° allmählich kleiner bei Lösungen von 1000 Litern pro Gramm-Aequivalent, und zwischen dieser und 2000 geht es rasch abwärts. Da Beobachtungen bei grosser Verdünnung sehr schwierig auszuführen sind, habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass diese plötzlichen Veränderungen wahrscheinlich aus Beobachtungsfehlern herrühren. Ist dies nicht der Fall, so sind die Koeffizienten Déguisne's (für welche Déguisne selbst natürlich nicht verantwortlich gemacht werden kann) viel zu hoch.

In einigen Fällen habe ich aus den obigen Daten durch Extrapolation Koeffizienten erhalten, um brauchbare Daten für Erniedrigungen anzuwenden. In einigen Fällen habe ich Konzentrations-Kurven der Ionisations-Koeffizienten für 6° und 18° nebeneinander gezeichnet, wobei ich Werte für 18° aus Kohlrausch's Leitungsfähigkeiten verwandte, und ich habe dann die 0-Kurve über die Beobachtungsgrenze an der Hand der 18°-Kurve gezeichnet.

Ich habe alle zugänglichen Beobachtungen der Erniedrigung bei Elektrolyten angewandt, fur welche Daten zur Bestimmung der Ionisationskoeffizienten bei 0° brauchbar sind, einschliesslich der Beobachtungen von Arrhenius[8]), Raoult[9]), Loomis[10]), Jones[11]), Abegg[12]), Wildermann[13]), Ponsot[14]),

---

4) Mac Gregor: Trans. N. S. Inst. Sci. 9, 219, 1896—97 und Phil. Mag. (5), 43, 46 u. 99, 1897; desgl. Archibald: Trans. N. S. Inst. Sci. 9, 335, 1897—98 und Barnes: ebendaselbst, 10, 49 u. 113, 1899—1900.

5) Zeitsch. f. phys. Chemie, 33, 344, 1900.

6) Archibald: Trans. N. S. Inst. Sci., 10, 33, 1898—99. Barnes: ebendaselbst, 10, 49 u. 113, 1899—1900.

7) Temperatur-Koeffizienten des Leitvermögens sehr verdünnter Lösungen. Dissertation. Strassburg, 1895. Siehe auch Kohlrausch und Holborn: Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig, 1898.

8) Zeitsch. f. phys. Chemie, 2, 491, 1888.

9) Zeitsch. f. phys. Chemie, 2, 501, 1888 u. 27, 617, 1898.

10) Phys. Review, 1, 199 u. 274, 1893—94, 3, 270 1896 u. 4, 273, 1897.

11) Zeitsch. f. phys. Chemie, 11, 110 u. 529, 1893; u. 12, 623, 1893.

12) Zeitsch. f. phys. Chemie, 20, 207, 1896.

13) Zeitsch. f. phys. Chemie, 19, 233, 1896.

14) Recherches sur la Congélation des Solutions Aqueuses: Paris, Gauthier-Villars, 1896.

Archibald und Barnes[15]). Die von diesen Forschern angewandten Methoden sind den meisten wohl bekannt. Archibald und Barnes gebrauchten modifizierte Formen der Loomis'schen Methode. Die Beobachtungen von Arrhenius und einige von Raoult wurden gemacht, ehe wichtige Verbesserungen in Gefrierpunktsbestimmungen als notwendig erkannt wurden.

In Fällen, in welchen nur eine brauchbare Reihe von Beobachtungen zur Verfügung stand, habe ich die thatsachlichen Beobachtungen in das Diagramm eingezeichnet, obwohl die Kurven bisweilen ein wenig flach sind. In Fällen, in welchen zwei oder mehr Reihen zu Gebrauch standen, zeichnete ich zuerst die veränderlichen Beobachtungen und nachher die mittleren Kurven, indem ich alle Beobachtungen, so gut ich konnte, zur Darstellung brachte, dabei aber auf die jüngsten Beobachtungen grösseres Gewicht legte als auf die älteren Datums, ebenso auf längere Reihen von auf einander folgenden Beobachtungen als auf kurze Serien oder solche, welche mehrere Fehler aufweisen.

Die folgende Tabelle giebt die Daten an, welche in das Diagramm sowohl eingezeichnet, als auch nicht eingezeichnet sind, auf welch letztere jedoch weiter unten Bezug genommen ist. Die Tabelle umfasst die Konzentration in Gramm-Aequivalenten pro Liter, den Ionisationskoeffizienten bei 0° und die äquivalente Erniedrigung in Centigraden pro Gramm-Aequivalent in einem Liter Lösung. Die interpolierten Koeffizienten sind mit dem Index i und die extrapolierten mit e bezeichnet, während diejenigen der Beobachter deren Anfangsbuchstaben als Index tragen. Es bezeichnet also A, B, D, W Archibald, Barnes, Déguisne und Whetham. Unbedeutende Ziffern sind in Kursivschrift gedruckt.

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
	KCl. (Barnes.)	
.0001	.989	—
.0002	.986	—
.0005	.977	—
.001	.971	—
.005	.944	—
.010	.930	—
.03	.910	3.533
.05	.892	3.504

[15]) Loc. cit.

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
	KCl. (Barnes.) — Fortsetzung.	
.08	.871	3.470
.10	.862	3.458
.20	.832	3.398
.30	.819	3.390
.40	.804	3.372
	KCl. (Loomis.)	
.01	.943 i. B.	3.60
.02	.923 »	3.55
.03	.910 »	3.52
.035	.905 »	3.53
.05	.892 »	3.50
.1	.862 »	3.445
.2	.832 »	3.404
.4	.804 »	3.353
	KCl. (Jones.)	
.001	.992 i.W.	3.8*0*
.00299	.983 »	3.67*89*
.00499	.976 »	3.707*4*
.00698	.970 »	3.62*46*
.00897	.965 »	3.61*20*
.01095	.960 »	3.59*82*
.02	.944 »	3.575*0*
.04	.897 i. B.	3.532*5*
.0592	.885 »	3.5067
.078	.873 »	3.4923
.09646	.863 »	3.468*8*
.2	.832 »	3.43*00*
.28	.821 »	3.4107*1*
	KCl. (Raoult.)	
.01445	.953 i.W.	3.523
.02895	.933 »	3.561
.05825	.904 e. W.	3.478
.1168	.878 »	3.431
	KCl. (Abegg.)	
.00488	.976 i.W.	3.70
.00972	.962 »	3.63
.0118	.958 »	3.64
.0145	.953 »	3.63
.0193	.944 »	3.53
.0237	.917 i. B.	3.51
.0240	.917 »	3.49
.0286	.912 »	3.51
.0354	.904 »	3.50
.0469	.895 »	3.47
.0583	.887 »	3.45
.0697	.878 »	3.43

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
KCl. (Wildermann.)		
.009818	.943 i. B.	3.588
.009822	.943 »	3.583
.01954	.924 »	3.542
.03883	.900 »	3.515
.03884	.900 »	3.532
.07652	.873 »	3.461
.07668	.873 »	3.487
KCl. (Ponsot.)		
.0234	.915 i. B.	3.419
.0439	.896 »	3.417
.1468	.846 »	3.413
.1688	.840 »	3.406
.2344	.827 »	3.392
.2456	.825 »	3.375
.2472	.825 »	3.378
.2544	.824 »	3.377
NaCl. (Barnes.)		
.0001	.996	—
.0002	.991	—
.0005	.982	—
.001	.974	—
.005	.955	—
.010	.936	—
.03	.896	3.573
.05	.877	3.536
.08	.860	3.530
.10	.850	3.515
.20	.815	3.443
.30	.787	3.431
.40	.765	3.412
NaCl. (Loomis.)		
.01	.936 i. B.	3.674
.02	.916 »	3.597
.03	.896 »	3.560
.04	.886 »	3.541
.05	.878 »	3.531
.06	.870 »	3.529
.07	.864 »	3.510
.08	.860 »	3.501
.09	.855 »	3.494
.10	.850 »	3.484
.20	.815 »	3.439

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
NaCl. (Jones.)		
.001	.974 i. B.	3.75*00*
.002	.967 »	3.75*00*
.002999	.963 »	3.68*3*
.004	.959 »	3.65*0*
.004998	.955 »	3.68*1*
.005995	.950 »	3.67*8*
.06995	.947 »	3.63*1*
.007985	.942 »	3.62*8*
.008985	.939 »	3.62*8*
.01	.936 »	3.605
.02	.915 »	3.578
.0298	.896 »	3.544
.0395	.887 »	3.538
.04955	.878 »	3.519
.05975	.870 »	3.507
.0697	.865 »	3.500
.0790	.861 »	3.492
.0882	.856 »	3.483
.0973	.851 »	3.477
.1063	.848 »	3.469
.15	.831 »	3.447
.1925	.818 »	3.418
.2329	.805 »	3.414
.300	.787 »	3.410
NaCl. Raoult.)		
.0300	.896 i. B.	3.656
.0584	.870 »	3.550
.1174	.843 »	3.473
.2370	.804 »	3.465
KCl. (Abegg.)		
.00241	.965 i. B.	3.91
.00478	.956 »	3.91
.00714	.945 »	3.84
.00948	.937 »	3.82
.01180	.931 »	3.70
.01410	.925 »	3.66
.0221	.906 »	3.56
.0439	.882 »	3.57
.0653	.867 »	3.55
.0871	.856 »	3.50
.1083	.847 »	3.47
NaCl. (Arrhenius.)		
.0467	.879 i. B.	3.79
.117	.843 »	3.64
.194	.816 »	3.54
.324	.781 »	3.51

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent Erniedrigung.
NaCl. (Ponsot.)		
.1318	.836 i. B.	3.445
.1808	.821 »	3.418
.2016	.814 »	3.413
.2248	.808 »	3.403
.2288	.806 »	3.405
.3136	.784 »	3.402
HCl. (Barnes.)		
.001	.996	—
.002	.995	—
.005	.989	—
.010	.984	—
.0207	.971	3.638
.0518	.955	3.595
.0829	.941	3.569
.104	.932	3.556
.207	.909	3.585
.305	.897	3.633
.40	.884	3.638
HCl. (Loomis.)		
.01	.982 i. B.	3.61
.02	.972 »	3.60
.05	.955 »	3.59
.1	.933 »	3.546
.2	.910 »	3.565
.3	.897 »	3.612
HCl. (Jones.)		
.001222	.996 i. B.	3.7643
.003662	.991 »	3.7411
.006112	.987 »	3.7467
.008538	.984 »	3.7033
.01222	.979 »	3.6743
.03619	.962 »	3.6750
.05919	.951 »	3.6611
.08127	.940 »	3.5856
.1025	.933 »	3.5609
.1228	.928 »	3.5692
NH_4Cl. (Loomis.)		
.01	.951 i. D.	3.56
.02	.931 »	3.56
.035	.914 »	3.50
.05	.900 »	3.48

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
NH_4Cl. (Jones.)		
.001	.987 i. D.	3.8
.00599	.963 »	3.7062
.00997	.951 »	3.6108
.0595	.952 e. D.	3.5143
KNO_3. (Loomis.)		
.01	.938 i. D.	3.46
.02	.915 »	3.52
.025	.899 »	3.46
.05	.876 »	3.41
.1	.832 e. D.	3.314
.2	.789 »	3.194
HNO_3. (Loomis.)		
.01	.977 i. D.	3.50
.02	.967 e. D.	3.56
.03	.959 »	3.53
.05	.950 »	3.51
HNO_3. (Jones.)		
.001054	.994 i. D.	3.7951
.003158	.989 »	3.7682
.005253	.982 »	3.7693
.067378	.981 »	2.7409
.009456	.978 »	3.7331
.01153	.975 e. D.	3.7294
.03119	.958 »	3.7179
.05103	.949 »	3.7076
KOH. (Loomis.)		
.01	.965 i. D.	3.43
.02	.956 e. D.	3.45
.05	.943 »	3.44
.1	.932 »	3.43
KOH. (Jones.)		
.001069	.983 i. D.	3.7418
.003202	.973 »	3.7477
.005327	.969 »	3.7169
.007443	.967 »	3.6947
.009550	.965 »	3.6859
.01069	.964 e. D.	3.6296
.03163	.950 »	3.6263
.05174	.942 »	3.5756
.07481	.935 »	3.6142

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
$BaCl_2$. (Loomis.)		
.02	.860 i. W.	2.495
.04	.820 e. W.	2.475
.1	.768 »	2.385
.2	.724 »	2.345
.4	.658 »	2.3275
$BaCl_2$. (Jones.)		
.002	.953 i. W.	2.7500
.003996	.932	2.7027
.005988	.917 »	2.6720
.008	.906 »	2.6250
.009984	.896 »	2.6142
.011964	.889 »	2.5828
.01394	.880 »	2.5753
.01592	.872 »	2.5754
.01788	.866 »	2.5560
.02	.860 »	2.5500
$BaCl_2$. (Ponsot.)		
.00926	.900 i. W.	2.484
.00994	.897 »	2.515
.01030	.895 »	2.524
.01290	.887 »	2.481
.01304	.883 »	2.531
.02500	.845 »	2.480
.02740	.839 »	2.482
.03310	.827 e. W.	2.477
.03588	.822 »	2.481
.03676	.820 »	2.475
.03824	.818 »	2.458
.04810	.803 »	2.453
.05112	.802 »	2.445
.05520	796 »	2.446
.0620	.790 »	2.436
.0680	.785	2.426
.0774	.771 »	2.416
.2060	.717 »	2.316
.2095	.716 »	2.320
.2235	.710 »	2.309
.3100	.685 »	2.297
.3280	.682 »	2.308
.3470	.679 »	2.317
K_2SO_4. (Archibald.)		
.0001	.983	—
.0002	.976	—
.0004	.969	—
.0005	.964	—
.0006	.960	—
.0008	.953	—
.001	.946	—

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
K_2SO_4. (Archibald.) — Fortsetzung.		
.002	.925	—
.004	.904	—
.005	.895	—
.008	.871	—
.010	.859	—
.050	.755	2.370
.055	.748	2.356
.060	.743	2.345
.070	.732	2.327
.080	.722	2.314
.100	.705	2.285
.200	.645	2.161
.250	.629	2.118
.300	.616	2.080
.350	.606	2.056
.400	.598	2.032
.450	.591	2.014
.500	.588	1.990
.600	.583	1.950
.700	.580	1.916
K_2SO_4. (Loomis.)		
.02	.821 i. A.	2.46
.04	.772 »	2.38
.1	.705	2.271
.2	.645 »	2.1585
.4	.598 »	2.0335
.6	.583 »	1.9455
K_2SO_4. (Jones.)		
.002	.925 i. A.	2.725
.003992	.904 »	2.693
.005990	.886	2.663
.007970	.871 »	2.641
.009930	.859 »	2.613
.012	.850 »	2.613
.01396	.842 »	2.593
.01590	.836 »	2.582
.01784	.829 »	2.545
.01976	.823 »	2.525
.03949	.771 »	2.469
.0579	.745 »	2.413
.07556	.727 »	2.372
.10	.705 »	2.307
.116	.692 i. A	2.289
.1357	.677 »	2.231
.152	.668 »	2.208
.16765	.661 »	2.197
.1826	.624 »	2.178
.19685	.647 »	2.160

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
K_2SO_4. (Abegg.)		
.00876	.865 i. A.	2.79
.01306	.846 »	2.60
.01734	.829 »	2.47
.0216	.815 »	2.43
.0258	.803 »	2.40
.0299	.794 »	2.385
K_2SO_4. (Arrhenius.)		
.0728	.729 i. A.	2.53
.182	.654 »	2.225
.454	.590 »	2.09
K_2SO_4. (Ponsot.)		
.0724	.731 i. A.	2.307
.0752	.726 »	2.301
.2295	.635 »	2.113
.2360	.633 »	2.110
.4140	.596 »	2.012
.4280	.594 »	2.002
Na_2SO_4. (Archibald.)		
.005	.893	—
.008	.870	—
.010	.859	—
.050	.752	2.382
.055	.743	2.371
.060	.736	2.360
.070	.722	2.340
.080	.712	2.320
.100	.694	2.286
.200	.624	2.165
.250	.600	2.120
.300	.578	2.084
.350	.561	2.045
.400	.546	2.025
.450	.535	1.993
.500	.525	1.975
.600	.511	1.925
.700	.501	1.890
Na_2SO_4. (Loomis.)		
.02	.821 i. A.	2.545
.04	.771 »	2.435
.10	.694 »	2.295
.20	.624 »	2.170
.40	.546 »	2.036
.60	.511 »	1.938

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
Na_2SO_4. (Raoult.)		
.1174	.678 i. A.	2.39
.2866	.584 »	2.18
.426	.540 »	2.68
Na_2SO_4. (Arrhenius.)		
.056	.741 i. A.	2.515
.1402	.661 »	2.325
.234	.607 »	2.205
.390	.549 »	2.095
H_2SO_4. (Barnes.)		
.002	.883	—
.004	.831	—
.010	.783	—
.020	.734	—
.0406	.720	2.224
.1016	.644	2.084
.1622	.609	2.017
.204	.596	1.979
.406	.569	1.940
.608	.553	1.918
H_2SO_4. (Loomis.)		
.02	.770 i. B.	2.247
.04	.721 »	2.155
.10	.645 »	2.065
.20	.598 »	1.984
.40	.570 »	1.925
H_2SO_4. (Jones.)		
.002696	.962 i. W.	2.7077
.007182	.906 »	2.5620
.011650	.870 »	2.5150
.016106	.844 »	2.4091
.02054	.823 »	2.3710
.02696	.796 »	2.3108
.07100	.678 i. B.	2.2183
.11358	.633 »	2.0514
.15472	.612 »	1.9952
.19450	.598 »	1.9732
.2330	.586 »	1.9498
H_2SO_4. (Ponsot.)		
.0149	.790 e. B.	2.282
.0181	.770 »	2.265
.0365	.726 »	2.192
.0395	.720 i. B.	2.203

Gramm-Aequivalent per Liter	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung
H_2SO_4. (Ponsot.) — Fortsetzung.		
.0503	.706 i. B.	2.147
.0669	.681 »	2.108
.0727	.674 »	2.091
.0876	.658 »	2.043
.2570	.587 »	1.895
.2580	.587 »	1.899
.4476	.565 »	1.850
.4516	.565 »	1.849
.8872	.535 »	1.859
H_2SO_4. (Wildermann.)		
.009208	.889 i. W.	2.422
.009216	.889 »	2.388
.016808	.842 »	2.297
.016834	.842 »	2.293
.01690	.840 »	2.325
.03206	.776 »	2.190
.03212	.735 i. B.	2.183
.06238	.688 »	2.10
.06244	.688 i. B.	2.098
.09216	.653 »	2.049
.1358	.622 »	2.004
.1930	.599 »	1.970
Na_2CO_3. (Loomis.)		
.02	.735 i. D.	2.535
.04	.684 »	2.465
.10	.611 e. D.	2.32
Na_2CO_3. (Jones.)		
.003030	.859 i. D.	2.805
.008068	.803 »	2.764
.013090	.770 »	2.758
.018096	.743 »	2.741
.02120	.730 »	2.722
.04802	.670 »	2.676
.07736	.632 e. D.	2.494
.09588	.613 »	2.335
$MgSO_4$. (Loomis.)		
.02	.594 i. D.	1.331
.04	.522 »	1.277
.06	.485 »	1.237

Gramm-Aequivalent per Liter	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
$MgSO_4$. (Jones.)		
.002	.817 i. D.	1.7000
.003996	.773 »	1.6767
.005998	.728 »	1.6533
.007976	.694 »	1.6174
.009960	.669 »	1.6064
.011994	.651 »	1.5913
.01400	.634 »	1.5785
.015972	.614 »	1.5590
.017940	.608 »	1.5496
.019904	.596 »	1.5323
.03950	.521 »	1.4912
.05872	.502 »	1.4391
H_3PO_4. (Loomis.)		
.03	.614 i. D.	0.94
.06	.513 »	0.893
H_3PO_4. (Jones.)		
.003279	.881 i. D.	1.1894
.009843	.771 »	1.1515
.019605	.669 »	1.0967
.027705	.627 »	1.0721
.03279	.602 »	1.0522

Die Kurven des Diagramms sind derart mit den Anfangsbuchstaben der Namen der Beobachter (Ab für Abegg) versehen, dass sie sowohl die Beobachtungen der Erniedrigung anzeigen, auf welchen sie basieren, als auch die Ionisationskoeffizienten, welche zum Zeichnen derselben angewendet wurden. So bedeutet die Schreibweise KCl (J—W), dass die Erniedrigungen von Jones und die Koeffizienten von Whetham angewandt wurden; ferner H_2SO_4 (JLB—B), dass die Kurve eine Kurve ist, welche sich, wenigstens hauptsächlich, auf Erniedrigungsbeobachtungen von Jones, Loomis und Barnes stützt und mit Barnes' Koeffizienten gezeichnet worden. Die Grenzen der Konzentration für die Kurven werden auch in Gramm-Aequivalenten pro Liter bezeichnet.

(Schluss folgt.)

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1900.

Von *Dr. M. Krüger.* (Schluss.)

Die Bildung von Metallkrystallen durch elektrischen Transport verschiedener Metalle in destilliertem Wasser konnte Th. Tommasina[181]) durch die Einwirkung eines Stromes von 6 Volt z. B. auf eine Kupferanode, die sich in destilliertem Wasser befand, erreichen. Dasselbe will M. D. Tommasi[182]) schon früher gefunden haben. — Merkwürdige Verhältnisse hat F. W. Küster[183]) bei der elektrolytischen Abscheidung von Eisen und Nickel aus den Lösungen ihrer Sulfate feststellen können. — Die Darstellung von metallischem Chrom durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Chromchlorid, wobei eine Temperatur von 88° C. und eine Stromstärke von 40 bis 50 Amp. pro Quadratfuss angewendet wurde, ist Sherard Cowper-Coles[184]) gelungen. — L. Glaser[185]) hat umfangreiche Versuche angestellt, um die Abscheidung kompakter metallischer Bleiniederschläge durch Elektrolyse zu erzielen und die Ursachen der Bleischwammbildung aufzuklären. Er fand, dass dichte Bleiniederschläge erhalten werden, wenn man angesäuerte Lösungen verwendet, am besten eine Bleinitratlösung, die etwa 30—40 $^0/_0$ des Salzes neben Natriumnitrat enthält, wobei 0,4 Amp. Stromdichte günstig sind. Auch essigsaures Blei mit einem Zusatz von essigsaurem Kalium und Essigsäure liefert solches Blei. Schwammbildung tritt immer ein, wenn die Lösung basische Bleisalze enthält oder sich solche an der Kathode bilden können. Doch können auch aus alkalischen Bleilösungen feste Niederschläge erhalten werden, wenn man die Stromdichte niedrig hält und für gute Flüssigkeitszirkulation sorgt. — F. Haber[186]) hat die elektrolytische Bildung von eisensauren Alkalien einem eingehenden Studium unterworfen und festgestellt, dass eisensaures Natrium in grossen Mengen entsteht, wenn ein in einer Platinschale erzeugter Eisenniederschlag als Anode in starker, 70° warmer Natronlauge bei 2 Amp. Stromdichte dient. — Ueber das Verhalten von Manganosalzen an der Anode handelt eine kurze Mitteilung von K. Elbs[187]). — Bei der Elektrolyse von Silbersulfat hat E. Mulder[188]) die Bildung von Silberperoxysulfat erhalten. — K. Elbs und F. Fischer[189]) haben Plumbisulfat durch die Elektrolyse starker Schwefelsäure (1,7—1,8 spez. Gew.) mit Bleianoden erhalten.

Ueber die elektrolytische Regeneration der Chromsäure nach dem im vorigen Jahresbericht angegebenen Verfahren der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning hat Le Blanc auf dem Elektrochemikerkongress in Zürich gesprochen[190]) und gleichzeitig sehr interessante Angaben über die Herstellung säurebeständiger Diaphragmen gemacht. — Die gleichzeitige Herstellung von Chromoxyd und Alkalilauge durch elektrolytische Reduktion von Alkalichromaten gelingt nach Street (D. R.-P. 109824)[191]) bei Anwendung einer Quecksilberkathode in 70—80° warmem Elektrolyten und ohne Anwendung eines Diaphragmas.

Unlösliche oder schwerlösliche Oxyde oder Salze gleichzeitig neben Metallen oder Nichtmetallen will C. Luckow (D. R.-P. 105143)[192]) dadurch gewinnen, dass er die betreffenden Ausgangsmaterialien in Elektrodengerüste einbringt und sie in einem geeigneten Elektrolyten der Stromwirkung aussetzt. So wird in einer Operation basisches Bleichromat und Blei gewonnen, indem in das Anodengerüst aus platiniertem Hartblei Bleischwamm oder Bleiglätte, in das Kathodengerüst Rotbleierz oder Phönicit eingestrichen wird und als Elektrolyt eine $1\,^1/_2$—$2\,^0/_0$ige Lösung von $^2/_3$ Natriumchlorat und $^1/_3$ Natriumchromat, die etwas alkalisch gemacht ist, zur Benutzung kommt. — Metallkarbonate wollen Richards und Roepper (U. S. A. P. 644779) unter Verwendung von essigsauren Salzen darstellen, wobei der Essigsäurerest die für die Karbonatbildung notwendige Menge Kohlensäure liefern und ein Zusatz von Natriumsulfit die Bildung basischer Karbonate befördern soll. — Die Darstellung von Oxyden der seltenen Erden zum Zwecke der Erzeugung von Glühkörpern bewerkstelligt R. Langhans (D. R.-P. 108296)[193]) durch die Elektrolyse von organisch sauren Salzen derselben.

181) Diese Zeitschr. VII. 162. Compt. rend. 130, 325.
182) Diese Zeitschr. VII. 162. Compt. rend. 131,5.
183) Zts. f. E. VII 257.
184) Chem. News 81, 16.
185) Zts. f. E. VII. 365.
186) Zts. f. E. VII. 215.
187) Zts. f. E. VII. 260.
188) Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 115.
189) Zts. f. E. VII. 343.
190) Zts. f. E. VII. 290.
191) Diese Zeitschr. VII. 189.
192) Diese Zeitschr. VI. 244.
193) Diese Zeitschr. VII. 98.

Analytische Chemie.

Auf diesem Gebiete ist nur wenig zu berichten, wohl ein Zeichen dafür, dass die Elektroanalyse schon nahezu ihren höchsten Stand erreicht haben dürfte.

Lily G. Kollack[194]) bespricht eine Reihe von Smith und Anderen angegebene Bestimmungen und Trennungen von Metallen auf Grund ihrer eigenen Versuche und giebt eine neue Trennung des Silbers und des Quecksilbers von Eisen in cyankalischer Lösung an. — Als Bedingungen für eine gute Wismutfällung stellt D. Balachowsky[195]) folgende auf: 1. schwach saure Lösung, 2. Abwesenheit grösserer Mengen von Chloriden, Bromiden oder Iodiden, 3. Stromdichte maximal 0,06 Amp. pro qdm, 4. Anwendung einer mattierten Kathode, 5. Zusatz von Formaldehyd, Acetaldehyd oder Harnstoff. Ferner beschreibt derselbe Autor[196]) die elektroanalytische Füllung von Cadmium, wobei er als Zusätze Essigsäure, Harnstoff, Formaldehyd oder Acetaldehyd verwendete. Die elektrolytische Bestimmung von Bleisulfat und Chromat beschreibt Ch. Marie[197]). Ueber die elektrolytische Bestimmung des Mangans aus stark salpetersaurer Lösung berichtet A. Hiorns[198]). — A. Hollard giebt Vorschriften über die Analyse des industriellen Kupfers unter Benutzung elektrolytischer Methoden[199]) und beschreibt neue Elektroden für die Elektroanalyse.[200]) Erwähnt sei noch, dass H. Paweck[201]) die Priorität in der Anwendung von Netzelektroden in der Elektroanalyse gegenüber Cl. Winkler und F. W. Küster beansprucht.

Organische Elektrochemie.

Noch immer beanspruchen Reduktionsprozesse das höchste Interesse auf diesem Gebiete. Von experimentellen Arbeiten sind die folgenden hervorzuheben.

Haber und Schmidt[202]) bringen neue Versuche über den Reduktionsvorgang bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols bei, durch welche dargethan wird, dass Nitrobenzol zuerst zu Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin reduziert wird, welch letzteres in Azoxybenzol und Anilin bei Gegenwart von Alkali zerfällt. Azoxybenzol wird zu Hydrazobenzol reduziert, letzteres aber durch Nitrobenzol resp. Nitrosobenzol in Azobenzol umgewandelt. Die Bildung von Phenylhydroxylamin konnten Haber und Schmidt bei der Elektrolyse des Nitrobenzols in ammoniakalischer Lösung, in welcher die sonst rasch verlaufende Zersetzung des Phenylhydroxylamins zu Azoxybenzol und Anilin nur langsam erfolgt, in Substanz nachweisen. Weiter hat Haber[203]) eine ausführliche Arbeit über die elektrolytische Reduktion von Nichtelektrolyten veröffentlicht. — In seiner Abhandlung zur Kenntnis der elektrochemischen Reduktion aromatischer Mononitrokörper in schwachalkalischer Lösung, stellt K. Elbs[204]) die Gesetzmässigkeiten fest, welchen die Reduktionsvorgänge in schwach alkalischer Lösung bei verschiedenen Körperklassen folgen. Die merkwürdige Erscheinung, dass je nach der chemischen Natur des betreffenden Nitrokörpers bei der Reduktion in alkoholischer Lösung von Natriumacetat, öfter nicht die entsprechenden Azokörper, sondern Amidokörper erhalten werden, hat A. Rohde[205]) an einigen Beispielen geprüft, so am Nitrodimethylanilin, Dimethyl-m Nitro-o Toluidin, m Nitromethylanilin, p Nitrodimethylanilin, Benzoyl — p Nitrodiphenylamin, p Nitrodiphenylamin, p und o Nitranilin, α Nitro β Naphtyläthyläther. — Bei der elektrolytischen Reduktion des Paranitranilins resp. seiner Diacetylverbindung in alkoholischer Natriumacetatlösung erhielt K. Sonneborn[206]) Diacetyl p Diamidoazoxybenzol und Acetyl-p Phenylendiamin in neutral gehaltener Lösung, dagegen das Acetylderivat des p Phenylendiamins in schwach essigsaurer Lösung, und in schwach alkoholischer Lösung wurde neben geringen Mengen von Diacetyl p Diamidoazoxybenzol p Phenylendiamin gebildet. Der Azokörper konnte unter keinen Bedingungen erhalten werden, selbst der Azoxykörper entsteht in geringerer Menge als Phenylendiamin.

J. Tafel[207]) hat sein Verfahren der Ersetzung von Säureamidsauerstoff durch Wasserstoff vermittelst elektrolytischer Reduktion auch auf das Theobromin angewendet. Durch elektrolytische Reduktion von Succinimiden haben J. Tafel und M. Stern[208]) Pyrrolidone erhalten. Ueber die Arbeitsweise bei der Reduktion schwer

194) Journ. Amer. Chem. Soc. 21. 911.
195) Comptes rend. 131, 179.
196) Comptes rend. 131, 384.
197) Bull. Soc. Chim. 23. 563.
198) Chem. News 81. 15.
199) Bull. Soc. Chim. Paris 23. 292.
200) Bull. Soc. Chim. 23. 291
201) Chem. Ztg. 24. 855.
202) Zts. f. phys. Ch. 32, 271.
203) Zts. f. phys. Ch. 32, 193.
204) Zts. f. E. VII. 133.
205) Zts. f. E. VII. 328.
206) Zts. f. E. VI. 510.
207) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3194.
208) Ber. d. d. chem. Ges. 33. 2224.

reduzierbarer organischer Substanzen nach seinem Verfahren macht J. Tafel[209]) sehr ausführliche Ausgaben, aus denen hervorzuheben ist, dass für diese Versuche die Verwendung von reinen Bleielektroden, die vorher etwas oxydiert wurden, besonders günstig ist, während unter Umständen geringe Mengen fremder, besonders edler Metalle die Reduktion direkt verhindern. Auch ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Stromstärke und dem Volumen der Lösung, die von Tafel Stromkonzentration genannte Grösse, ist für den elektrolytischen Prozess von Bedeutung. Dass die Konzentration der Säure den Reduktionsverlauf mitbestimmt, hat Tafel im Einklang mit andern Forschern ebenfalls feststellen können. Erwähnt sei noch besonders die von Tafel verwendete pneumatische Wanne zum Auffangen des bei der Reduktion ungenützt entweichenden Wasserstoffs, um den Reduktionsverlauf messend verfolgen zu können. Das Tafel'sche Verfahren ist Gegenstand des D. R. P. 108 577 von C. Boehringer und Söhne.

Die elektrolytische Gewinnung von Benzidin hat W. Löb[210]) durch umfangreiche Versuche zu verbessern gesucht. Um das Benzidin in grosser Ausbeute zu erhalten, reduziert Löb das Nitrobenzol erst in alkalischer Lösung zu Azobenzol, resp. Azoxybenzol und diese Produkte dem in saurer Lösung zu Hydrazobenzol und Benzidin. Weiteres ist auch Zts. f. E. VII. 320 veröffentlicht. Ueber elektrolytische Reduktionsprozesse sprach Löb[211]) auch auf dem Elektrochemikerkongress, wobei er besonders die Wichtigkeit des Durchrührens des Elektrolyten bei solchen Prozessen hervorhebt. Indulinartige Farbstoffe hat W. Löb[212]) erhalten bei der kathodischen Einwirkung auf eine Lösung von zwei Teilen Anilin in ein Teil rauchender Salzsäure, die mit Nitrokörpern gesättigt war.

Die elektrolytische Reduktion fetter Nitrokörper hat P. Pierson[213]) ausgeführt. In alkoholischer Schwefelsäure erhielt er mit einer Stromdichte von 4—7,5 Ampère per qdm bei 15—20° β Alkylhydroxylamin, bei 70—75° dagegen die Amine. Enthält die Kathodenflüssigkeit konzentrierte Salzsäure oder 90 %ige Schwefelsäure, so entsteht ein Oxim, das sich in Hydroxylamin und Aldehyd resp. Keton spaltet.

[209]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2209.
[210]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2329
[211]) Zts. f. E. VII. 300.
[212]) Zts. f. E. VI. 441.
[213]) Bull. Soc. Chem., Paris 21, 780.

Nach dem Patent (D. R. P. 109 051)[214]) von C. Boehringer und Söhne und C. Messinger, welches ein Verfahren zur elektrolytischen Behandlung von Nichtelektrolyten betrifft, wird der Nichtelektrolyt durch die aus poröser Kohle bestehende Elektrode (z. B. Nitrobenzol durch eine Kohlenkathode) hindurchgepresst, wodurch die gewollte Reaktion wegen der feinen Verteilung derselben in intensiver Weise erfolgt. So lässt sich aus Nitrobenzol bei Anwendung einer Stromdichte von 2 Amp. pro qdm und einer Temperatur von 25° in befriedigender Weise Phenylhydroxylamin erhalten. — Die Anilinölfabrik A. Wülfing hat das Elbs'sche Verfahren auch auf die Reduktion von Halogennitrobenzolen, Nitrobenzolsulfonsäuren und Nitrobenzolcarbonsäuren zu Azo- und Hydrazokörpern ausgedehnt D. R. P. 108 427. — Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. stellen Diamidoanthrarufindisulfosäure und Diamidochrysazindisulfosäure durch elektrolytische Reduktion von Dinitroanthrarufindisulfosäure und Dinitrochrysazindisulfosäure her, indem sie die Natriumsalze derselben mit einer Stromdichte von 300 Ampère pro qdm in Zellen mit Diaphragmen und unter Anwendung von Bleikathoden behandeln, D.R. P. 105 501. — Durch elektrolytische Reduktion von Aceton in schwefelsaurer oder alkalischer Lösung mit Kohle oder Bleielektroden bei 4 Ampère pro qdm Kathodenfläche erhält E. Merck (D. R. P. 113 719) Isopropylalkohol und Pinakon.

Elektrolytische Oxydationsprozesse werden neuerdings wieder eifriger studiert. Oktave Dony-Hénault[215]) beschreibt die elektrolytische Oxydation von Methyl- und Aethylalkohol, wobei er besonderen Wert auf die Innehaltung einer bestimmten sehr niedrigen Spannung legt. Er bespricht weiter die vorhandene Analogie zwischen chemischen und elektrochemischen Oxydationsmitteln. Ob seine Ansicht, dass die von ihm innegehaltenen Bedingungen sich für die Technik eignen, sich bewahrheitet, müssen erst weitere Versuche in grossem Massstabe lehren. Die gleiche Untersuchung unter Zugrundelegung von praktischen Bedürfnissen angepassten Verhältnissen haben K. Elbs und O. Brunner[216]) ausgeführt. Bei Methylalkohol wurde im Gegensatz zu Dony-Hénault bis zu 80 % Formaldehyd

[214]) Diese Zeitschr. VII. 165.
[215]) Zts. f. E. VI. 533.
[216]) Zts. f. E. VI. 604.

erhalten, während Aethylalkohol nur wenig Acetaldehyd, dagegen mehr als 80 Prozent Essigsäure lieferte. Normalpropylalkohol ergab nur ausserordentlich wenig Aldehyd, fast nur Propionsäure. Aus Isoamylalkohol wurde Isovaleriansäure gebildet, Isopropylalkohol dagegen konnte zu 70 % in Aceton übergeführt werden und lieferte sonst Ameisensäure, Essigsäure und Kohlendioxyd. — Bei der Elektrolyse von Bernsteinsäure wurde von C. H. Clarke und E. F. Smith[217]) durch Oxydation derselben am positiven Pol Weinsäure und Oxalsäure neben den sonstigen Produkten Sauerstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Aethylen erhalten. — J. Schmidt[218]) hat Ketoxime der elektrolytischen Oxydation unterworfen. Bei der Benutzung von Acetonoxim in schwefelsaurer Lösung und geringer Anodenstromdichte entstanden zwei Nitrosoverbindungen: Propylpseudonitrol und ein noch unbekanntes Nitrosoprodukt. — Bei dem Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen durch Elektrolyse von Fr. Darmstädter (D. R. P. 109012) wird etwas Chromsäure dem Bade zugegeben, welche als Sauerstoffüberträger dient, indem sie durch den elektrolytischen Sauerstoff immer wieder regeneriert wird. So z. B. bei der Darstellung von Aldehyd aus Alkohol, Chinon aus Anilin, Phtalsäure aus Naphtalin etc. Besondere Mitteilungen darüber macht Darmstädter in dieser Zeitschrift, VII. 131 und 165. — Durch Elektrolyse von geschmolzenen Anilinsalzen mit Anilinzusatz erhielt E. C. Szarvasy[219]) an der Anode neben Anilinschwarz ein Gemenge von Indulinfarbstoffen, so bei geringer Stromdichte und niedriger Temperatur Indulin und B_2 4 Anilidoindulin, bei höherer Stromdichte Indulin 6 B. Die Reaktion besteht darin, dass durch die Einwirkung des anodischen Chlors auf das Anilin Azobenzol entsteht, welches mit Anilinchlorhydrat Azophenin und weiterhin Induline liefert.

O. Dony-Hénault[220]) hat versucht, nach der Methode der Messung der Zersetzungsspannungen die Synthese des Jodoforms durch Elektrolyse einer alkoholischen Jodkaliumlösung aufzuklären. Er findet, dass das Jod nicht direkt den Alkohol in Jodoform überführt, sondern, dass zuerst unterjodigsaures Alkali resp. unterjodige Säure entsteht, welche durch sekundäre Wirkung aus dem Alkohol Jodoform bilden. Verfasser hat auch durch Elektrolyse eine Lösung von unterjodiger Säure gewonnen. Den Umstand, dass durch Elektrolyse von alkoholischen Bromid- resp. Chloridlösungen weder Bromoform noch Chloroform gewonnen werden können, erklärt er dadurch, dass die Entladungspotentiale von Chlor und Bromionen höher liegen als die von Sauerstoffionen, so dass also Oxydation erfolgen muss. — Nach dem Patente der Soc. chem. des usines du Rhône, anc. Gilliard, Monnet et Cartier (D. R. P. 108838)[221]) zur Darstellung von Eosin und anderen Halogenderivaten der Fluoresceingruppe werden die Lösungen der Fluoresceïne in Alkalilauge oder Karbonaten bei Anwendung eines Diaphragmas elektrolysiert und das Halogen, Brom oder Jod, in den Anodenraum eingetragen, wobei der bei der Reaktion auftretende Halogenwasserstoff durch den Strom immer wieder in freies Halogen umgewandelt wird.

Eine neue Klasse elektrosynthetisch reagierender Karbonsäuren hat H. Hofer[222]) in den Ketonsäuren gefunden. Das brenztraubensaure Kalium liefert nämlich geringe Mengen Diacetyl neben der durch Oxydation des elektrolytischen Restes entstehenden Essigsäure, die Lävulinsäure in grossen Mengen Oktandion und ebenfalls Essigsäure. Bei der Anwendung einer Mischung von brenztraubensaurem Kalium und essigsaurem Kalium wurde Aceton, mit buttersaurem Kalium Methylpropylketon erhalten. Dasselbe Keton ergab auch die Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium mit essigsaurem Kalium. Schliesslich gelang auch die Synthese von Acetonylaceton aus einer Mischung von brenztraubensaurem und lävulinsaurem Kalium. — J. Walker und W. Cormack[223]) haben das Methylesterkaliumsalz der Kampfersäure elektrolysiert und dabei Isolauronsäure erhalten. — Das Studium der Elektrolyse von Alkalisalzen organischer Säuren hat J. Petersen[224]) von neuem begonnen. Seine Resultate sind kurz die Folgenden. Bei der Elektrolyse von Kaliumformiat wurde an der Anode erhalten Kohlendioxyd und wenig Sauerstoff. Kaliumacetat lieferte Aethan und Kohlendioxyd, ferner Aethylen und Essigsäuremethylester, Kaliumpropionat, Butan, Aethylpropionat und Aethylen, Kaliumbutyrat ausser den schon bekannten

[217]) Journ. Amer. chem. Soc. 21, 967.
[218]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 871.
[219]) Zts. f. E. VI. 403.
[220]) Zts. f. E. VII. 57.
[221]) Diese Zeitschr. VII. 141.
[222]) Diese Zeitschr. VII. 144. Ber. d. d. chem. Ges. 33, 650.
[223]) Proc. Chem. Soc. 16 58.
[224]) Zts. f. phys. Chem. 33, 99, 295, 968.

Produkten Isopropylalkohol, Buttersaurepropylester, Hexan und Propylen. Aus Kaliumisobutyrat wurde Isopropylisobutyrat, Isopropylalkohol, Diisopropyl und Propylen erhalten. Isovaleriansaures Kalium gab Diisobutyl, Isobutylisovaleriansäuereester, Isobutyraldehyd und Isobutylen; normales valeriansaures Kalium, normales Oktan, Valeriansäurebutylester, Butylalkohol, Butyraldehyd, Butylen; trimethylessigsaures Kalium wahrscheinlich Hexamethyläthan, Isobutylen, Trimethylkarbinol, welches durch Wasseraufnahme aus dem Isobutylen entstand. Capronsaures Kalium lieferte Normaldekan, Capronsäureamylester, Amylalkohol, Amylen und Aldehydspuren. Oxalsaures Kalium ergab nur Kohlensäure, malonsaures Kalium Sauerstoff neben wenig Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, welch letzteres sich durch Oxydation des Restes CH_2 bildet. Aethylen tritt nicht auf. Bernsteinsaures Kalium bildet Sauerstoff, Kohlensäure und Aethylen, dagegen kein Acetylen, isobernsteinsaures Kalium wenig Aethylen. Pyroweinsaures Kalium lieferte Propylen, dann primären und sekundären Propylalkohol und Propionaldehyd. Auch Aethylmalonsaures Kalium giebt beide Propylalkohole und Propylen.

Von den verschiedenen Anwendungen des elektrischen Stromes in der Zuckerindustrie bietet einiges Neue das Verfahren der Reinigung von Zuckersäften mit Hilfe der Manganate alkalischer Erden und des elektrischen Stromes (D. R. P. 112 120). Darnach werden die Zuckersafte mit 0,5—1 % Calciummanganat versetzt und bei 60—80° mit einem Strom von 0,2—1 Ampère pro 1 qm Elektrodenoberfläche unter zeitweiliger Stromumkehrung behandelt. — Gustav Schollmeyer (D. R. P. 109 589)[225]) ist die elektrolytische Reinigung von Zuckersäften durch Elektrodialyse und Ozon geschutzt worden. — Ueber neue Verfahren in der Zuckerindustrie sind in L'Ind. Chim. 3,51[226]) Mitteilungen gemacht. — Das Gerben von Hauten auf elektrischem Wege betrifft eine Abhandlung in »Die Elektrizitat« 1900, V[227]).

[225]) Diese Zeitschr. VII. 189.

Litteratur.

Von im Jahre 1900 erschienenen, die Elektrochemie betreffenden Werken sind zu erwähnen:

Die wichtigsten Grundbegriffe der Elektrochemie und ihre Verwertung bei den neueren Theorien der galvanischen Elemente und Akkumulatoren. Dr. W. Bermbach. — Die Unität des absoluten Masssystems in Bezug auf magnetische und elektrische Grössen. F. Kerntler. — Die Elektrizitat und ihre Anwendungen. 8. Aufl. Dr. L. Graetz. — Analyses electrolytiques. Ad. Minet. Praktisches Wörterbuch der Elektrotechnik und Chemie. Heyne. — Mesures électriques. E. Vigneron und P. Lethule. — Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie. Dr. K. Arndt. — Elektroplattierung, Galvanoplastik, Metallpolierung. Wilh. Pfanhauser. — Lehrbuch der Elektrochemie. 2. Aufl. Dr. M. Le Blanc. — Elektrometallurgie und Galvanotechnik. Dr. Fr. Peters. — Traité théorique et pratique d'Électrochemie. Ad. Minet. — Neuere Forschritte auf dem Gebiete der Elektrizität. Dr. Richarz. — The manufacture of carbons for electric lighting and other purposes. Francis Jehl. — Hilfsbuch für Elektropraktiker. H. Wietz u. C. Erfurth. — Das Fluor und seine Verbindungen. H. Moissan, Deutsch von Dr. Th. Zettel. — Kalender für Elektrochemiker etc. 1900. Dr. A. Neuburger.

[226]) Diese Zeitschr. VII. 45.
[227]) Diese Zeitschr. VII. 46.

DER BETRIEBSWASSERSTAND DER FLÜSSE IM JAHRE 1900.

Von *L. Koch.*

Bei den engen Beziehungen der Flüsse als Erzeuger elektrischer Kraft zur Elektrochemie und Elektrotechnik werden nachstehende Ausführungen für unsere Leser besonderes Interesse haben.



Die Wasserverhältnisse im Jahre 1900 lagen innerhalb des Reichsgebiets sehr verschiedenartig. Abweichungen von dem normalen Zufluss kamen bei den Betrieben um so mehr vor, je weiter nach Osten und Südosten der betreffende Wasserlauf seine Verzweigung auswachsen liess, und zwar waren diese Abweichungen sämtlich negativ. Alle rechtsseitigen Elbzuflüsse und die östlich befindlichen Stromgebiete der Oder und Weichsel hatten im Verhältnis zur Durchschnittswassermenge viel zu wenig Zufluss, der in den Sommermonaten bei sämtlichen Betrieben empfindlichen Wassermangel hervorrief und durch die zum Ersatz verwandte Dampfkraft das Unkostenkonto um so höher belastete, als gleichzeitig auch die Kohlenpreise im vorigen Jahre in den Hochsommermonaten eine ungewöhnliche Höhe erreicht hatten.

Westlich der Elbe wiesen dagegen die Wasserläufe keine negative Abweichung von der Normalmenge auf, hier war eher noch eine solche positiven Charakters vorhanden, indem das Mittel der westlichen Gewässer vielfach überschritten wurde. Auch das südwestliche Deutschland, wo am Oberlaufe des Rheins eine Menge Betriebe angesiedelt sind, hatte durchweg höheren Wasserstand als in den voraufgegangenen Jahren, und nur im Dezember kamen hierin einige Abweichungen vor.

Der Grund dieses verschiedenartigen Verhaltens des Ostens und Westens in Bezug auf den Wasserzufluss hat seinen Grund in einer entsprechenden Variation der Minimalwerte während des Sommers und Herbstes. Diese letzteren wurden durch Regenperioden im Frühsommer und starke Gewitterregen in der nachfolgenden Zeit im Westen bedeutend abgestumpft, konnten sich dagegen im Osten, wo diese Regenfälle nur in geringen Mengen und ohne jede sichtbare Einwirkung auf den Abfluss auftraten, um so intensiver entwickeln und in der Folge derartigen Einfluss auf die mittlere Gestaltung des Wasserstandes nehmen, dass dieser in der Folge stark unter die für frühere Jahre berechnete Normalhöhe herabgedrückt wurde. In Prozenten der Normalmenge berechneten sich beispielsweise die Wassermengen im oberen Rheingebiete auf + 15 bis + 20, in dem mitteldeutschen Flussgeäder (Werra, Unstrut, Saale, Aller) auf + 0 bis + 5, dagegen in den östlich der Elbe folgenden Flussläufen (Netze, Brahe, Warthe, Bober, Queis) auf — 30 bis — 65.

Der Verlauf des Wasserstandes in den einzelnen Jahresperioden, auf Grund dessen als Gesamtwirkung das oben gekennzeichnete Verhalten zu den Durchschnittswerten zum Ausdruck kommt, gestaltete sich folgendermassen: In den ersten Jahresmonaten war der Zufluss im Reiche überall genügend, stärkerer Frost trat nur im Februar und Anfangs März ein, behinderte aber den Betrieb der Werke nicht Gleichzeitig blieben aber die Niederschläge gering, worauf bereits im April die Wasserläufe zurückgingen, ein Vorgang, der im Mai schon so intensiv fortdauerte, dass Ende des Monats und in der ersten Junihälfte bereits Wassermangel eintrat. Dieser wurde im Westen in der zweiten Monatshälfte behoben, als Mitte des Monats eine intensive, bis Mitte Juli anhaltende Regenperiode eintrat, die den Wasserstand schnell wieder emporbrachte. Im Laufe des Sommers gingen dann mehrfach schwere Gewitterregen nieder, die das Sinken der Gewässer nach Möglichkeit verzögerten und erst nach ihrem Aufhören im September, welcher Monat ziemlich trocken blieb, einen stärkeren Rückgang derselben zuliessen. Im Osten waren die Regenfälle in den Sommermonaten gering und blieben ohne jede Einwirkung auf den Wasserstand. In der Folge blieb der Abfall der Wasserläufe hier in derselben Weise bestehen, wie er im Frühjahr begonnen hatte und ging im Verhältnis zum Westen so schnell weiter, dass im September und der ersten Oktoberhälfte sich der Fehlbetrag gegen die Normalmenge der entsprechenden Monate auf 60—80 % steigerte. Im Oktober setzten starke Regenfälle ein und steigerten entsprechend das westliche Wassergeäder, während die östlichen Wasserläufe hierdurch noch nicht beeinflusst wurden und erst die nachfolgenden November- und Dezemberregen es vermochten, den Wasserstand wieder einigermassen emporzubringen. Im Westen stiegen dagegen in den beiden letzten Jahresmonaten die Betriebsgräben so schnell, dass sie im Dezember in der Zeit stärkster Niederschläge, wie z. B. vom 8.—10., vielfach ausuferten und das anliegende Gelände überschwemmten. Lediglich im Oberlaufe des Rheins, an der badisch-schweizerischen Grenze, blieb der Rhein etwas hinter der normalen Wassermenge zurück, indem bei Rheinfelden nur 370 cbm sekundlich gegen 510 cbm normal für Dezember konstatiert wurden. Sonst waren westlich der Elbe die Betriebsgräben im Dezember so hoch, dass überall das monatliche Maximum gegenüber dem im September eingetretenen Minimum beobachtet wurde. Im Osten, wo die Dezemberniederschläge entsprechend geringer auf den Wasserstand einwirkten, fiel das monatliche Maximum bereits auf den Februar und März, während das Minimum ausser im September vielfach im Oktober eintrat.

Das gegensätzliche Verhalten des Ostens zum Westen schreibt sich dementsprechend aus der ungleichen Verteilung der Niederschläge in einer Jahreszeit her, wo Fehlbeträge um so einschneidender den Wasserstand beeinflussen und wo andrerseits eine spätere Reaktion derartige Wirkungen vorerst successive wieder auszugleichen vermag.

Um die Schwankungen des Wasserstandes der Betriebsgräben zu veranschaulichen, sind in nachfolgender Tabelle die zu Duderstadt (Hannover) an der Hahle angestellten Beobachtungen angefügt, denen zur Kontrolle noch die gleichzeitigen Beobachtungen der Niederschläge zugesellt sind. Die Ergebnisse sind hinsichtlich ihres Charakters nach den für die westlichen Wasserläufe massgebenden Erscheinungen zu beurteilen. Zur Erleichterung der Uebersicht sind die Grenzwerte der einzelnen Rubriken durch auffallenderen Druck hervorgehoben.

1900 Monat	Niederschlagshöhe in mm	Wasserstand in cm					Sekundliche Wassermenge in Litern	Erdgehalt des Wassers	
		mittlerer	Maximum		Minimum			Tage mit rotem, klaren Wasser	
			Höhe	am	Höhe	am			
Januar	65	18,7	22	23.	16	16.	132	26	5
Februar	36	19,4	23	21.	16	11.	136	11	17
März	37	20,0	23	20.	19	12.	138	11	20
April	49	19,2	23	13.	18	30.	134	9	21
Mai	48	17,0	19	10.	16	28	123	7	24
Juni	96	18,5	22	27.	16	13.	132	23	7
Juli	66	17,8	20	9.	15	27.	128	13	18
August	56	16,1	19	8.	15	31.	118	15	16
September	41	13,9	17	25.	12	23.	106	6	24
Oktober	118	17,0	22	29.	13	9.	123	22	9
November	31	18,2	20	19.	17	13.	131	11	19
Dezember	84	20,1	25	7.	17	3.	140	15	16
Summa	727							169	196
1900 Mittel		18,0					128		
1899 „		16,2							
1898 „		17,0							
1897 „		15,1							

REFERATE.

Löten des Aluminiums. (Die Elektrizität, 10. 373.)

Von den vielen in letzter Zeit empfohlenen Aluminiumloten hat sich das Richards'sche Lot mit Phosphorzusatz wegen seiner Leichtflüssigkeit und seines guten Bindevermögens am besten bewährt und wird auch am meisten angewandt. Beim Löten des Aluminiums mit diesem Lote sind vor allem zwei Punkte zu berücksichtigen:

1. Das Aluminium besitzt eine sehr hohe spezifische Wärme und nimmt daher viel mehr Wärme auf, um eine gewisse Temperatur zu erreichen, als irgend ein anderes Metall. Die Folge davon ist, dass beim Löten die zu erhitzenden Stellen viel länger der Hitze des Kolbens oder der Lötlampe ausgesetzt werden müssen, als man es z. B. bei Kupfer oder Messing gewohnt ist. Erhitzt man aber das Metall nicht genügend, so lassen sich keine haltbaren Lötungen herstellen. Um sich ein richtiges Urteil zu bilden, wie stark das Metall erhitzt werden muss, empfiehlt es sich, zunächst zur Uebung nur einen kleinen Gegenstand oder Blechschnitzel zusammenzulöten.

2. Das Aluminium kann nicht direkt gelötet werden, d. h. indem man einfach Lot in die Lotnaht einlaufen lässt, sondern es erfordert ein vorheriges Präparieren der Lötstellen mit dem Lote, wie in folgendem beschrieben. Dieses Präparieren muss vor der Formgebung des Bleches, also gleich nach dem Zuschneiden erfolgen.

Man verfährt dabei in der Weise, dass man zunächst die zu lötenden Stellen sorgfältig blank schaht (nicht mit Schmirgelpapier) und dann das Lot auf jede der Flächen aufträgt. Man hebt hierzu mittels eines heissen Kolbens etwas Lot von dem Lotstängelchen ab und reibt auf jeder der einzelnen Flächen, welche man vorher ebenfalls erhitzt hat, so lange hin und her, bis die Flächen ganz gleichmässig mit dem Lot überzogen sind. Dabei achte man darauf, dass das Lot überall sitzt und das Blech nicht etwa durch einen Lötschleierüberzug verzinnt erscheint. Durch dieses Reiben mit dem Kolben, während das Metall mit Lot bedeckt und dadurch vor Luftzutritt geschützt ist, entfernt man die durch das Anwärmen auf dem Aluminium wieder entstandene Oxydschicht und bedingt erst dadurch ein gutes Anhaften des Lotes. Sodann streift man mit dem Kolben das überflüssige, schaumig gewordene Lot wieder ab, reinigt den Kolben von dem daranhangenden rauhen Lote mittels eines Blechstreifens, versieht den Kolben mit frischem Lote und bringt dieses in einem gleichmässigen, leichten Zuge auf die Lötflächen, sodass es mit der Verzinnung wohl bindet, diese jedoch nicht wegstreift. Dieses zweite Ueberziehen mit dem Lote nimmt man bei Gegenständen, die gepresst werden, nach dem Pressen vor, damit man zum darauffolgenden Löten frische, oxydfreie Flächen hat. Zuletzt legt man die Lötflächen aufeinander und erwärmt die Lötstellen wie gewöhnlich durch Streichen mit Lot

und Kolben. Statt des Letzteren kann man auch die Flamme einer Benzin- oder Gaslötlampe benutzen. Sehr befördert wird eine gute Verbindung dadurch, dass man, wo das überhaupt möglich ist, die zu verbindenden, präparierten Stücke unter Erhitzen aufeinander reibt.

Aluminiumbronce (Legierung von Kupfer mit Aluminium) mit 1—5 % Aluminium lässt sich mit Zinnlot gut löten, nicht aber solche mit einem höheren Gehalte. Diese lötet man mit einem Lot, bestehend aus 20 Teilen Zink und 15 Teilen Cadmium in der Weise, dass man die Flächen erst blank schabt, das Blech erwärmt, das Lot durch Aufreiben des Lotstängelchens aufträgt und dann den Ueberschuss mit einer Messingkratzbürste wegkratzt, hierauf verbindet man die Teile mit Hilfe des Lotes wie gewohnlich mit dem Kolben.

Das Hartloten bietet keine Schwierigkeit; als passendes Lot dient eine Legierung von 52 Teilen Kupfer, 46 Teilen Zink und 2 Teilen Zinn oder ein anderes nicht zu strengflüssiges Schlaglot. Auch gelangt man durch Einlegen von Messingstreifen zum Ziele. Bei grossen Stücken gelingt auch das fälschlich sogenannte »Anschweissen« durch Giessen ganz gut.

Das Velvril, ein Material zum Ersatz des Kautschuks und der Guttapercha. (Revue industrielle, 17, 212.)

Die Basis des »Velvril« ist nach dieser Zeitschrift ein trocknendes oder halbtrocknendes Oel, welches mittels konzentrierter Salpetersäure nitriert wird. Es bildet sich eine Verbindung, welche 4—5% Stickstoff enthält, die hierauf gereinigt wird, bis alle Spuren reiner Salpetersäure verschwunden sind. In der Praxis werden Oele das Leinsamenöl und das Castorol (aus den Kornern des »Ricinus communis«) benutzt, letzteres ist vorzuziehen. Das andere Ingredienz ist eine sehr schwach nitrierte Nitro-Cellulose. Die Behandlung mit Salpetersäure modifiziert die Eigenschaften dieser Oele in sehr seltsamer Weise. Das spezifische Gewicht des Leinöls steigt von 0,935 auf 1,112; das des Castoröls von 0,967 auf 1,127. (Eine der wichtigsten neuen Reaktionen vom technischen Gesichtspunkte ist die Bildung von homogenen Stoffen aus salpetersaurem Oel und Nitro-Cellulose.)

Wenn man Lein- oder Castoröl mit einer Lösung von Nitro-Cellulose in einem passenden Lösungsmittel vermischt, trennt sich das Oel von der Nitro-Cellulose, wenn es in nicht zu kleiner Menge vorhanden ist; man erhält eine spröde Materie von schwammiger Konsistenz, in deren Poren das Oel eingeschlossen ist. Das Verhältnis des Castoröls, welches in den Stoff eintreten kann, ist stärker als das des Leinöls, übersteigt aber nicht 5%. Die salpetersauren Oele können sich hingegen in allen Verhältnissen mit der Nitro-Cellulose vermischen und bilden mit ihr, nach Verdampfung des Lösungsmittels eine homogene Masse. Eine augenscheinlich etwas ähnliche Materie kann mit verschiedenen salpetersauren Flüssigkeiten, wie Nitro-Glycerin, Nitro-Benzin, Nitro-Toluol etc. erhalten, und bereits Nobel hat die Benutzung ähnlicher Mischungen zum Ersatz des Kautschuks vorgeschlagen. Wahrscheinlich wurde aber wegen ihrer Entzündbarkeit oder ihrer Explodierbarkeit keine derselben benutzt. Die Hinzufügung fremder Stoffe, um die Gefahr zu verringern, ist nicht möglich, ohne materiell ihre praktischen Eigenschaften zu verändern. Mit dem »Velvril« hat man keine Nachteile zu befürchten: es verbrennt fast wie Kautschuk oder Guttapercha und verlischt leicht, selbst wenn es gut entzündet ist. Die Masse schwellt beim Verbrennen und lässt schwammige Kohlen zurück; der Geruch ist stark und bezeichnend.

Die Wirkung der salpetersauren Oele ist sehr bemerkbar, besonders in dem Fall der Nitro-Ricinusölarten. Fügt man der Schiessbaumwolle eine geringe Menge derselben bei, so giebt sie ein ausgezeichnetes rauchloses Pulver, dessen Verbrennungs-Geschwindigkeit man mit grosser Genauigkeit regulieren kann. Es vermischt sich sowohl mit Nitro-Glycerin, welches es in unserem Klima zu frieren hindert und mässigt zugleich die Heftigkeit seiner Wirkung, wenn man nicht zu brisante Effekte haben will.

Ueber die Fabrikation des »Velvril« wird nichts Näheres angegeben. Es wird besonders zur Herstellung von Transmissions-Riemen, Rohren, wasserdichten Stoffen, Isolation von Drähten, Firnis und Gemälden etc. benutzt.

F. v. S.

Stromregulierung in elektrolytischen Bädern. (Die Elektricität, 22, 518.)

Die bei der Stromregulierung in elektrolytischen Bädern in Betracht kommenden Gesichtspunkte fasst Dr. W. Pfanhauser in einer Reihe leicht einzuhaltender Regeln zusammen, indem er davon ausgeht, dass jede Metallsalzlösung, aus der ein Metall oder eine Metalllegierung elektrolytisch niedergeschlagen werden soll, die Einhaltung gewisser Grenzen inbezug auf die Stromdichte pro qdm verlangt. In den Nickel-, Messing- und cyankalischen Bädern überhaupt sind diese Grenzen scharf gezogen und ist daher gerade da die Einhaltung derselben Vorbedingung für das richtige Ausfällen des Metalles oder der Legierung. Es wird bei jedem Bade die normale günstigste Stromdichte angegeben, jedoch würde die Einhaltung und somit das Gelingen der Niederschlagsarbeit eine unüberwindliche Schwierigkeit sein, wollte man (besonders bei kompliziert dimensionierten Objekten) aus der zu ermittelnden Oberfläche die Stromstärke berechnen, die man in das betreffende Bad zu schicken hätte und wofür das in den Badstromkreis eingeschaltete Ampèremeter das Kontrollinstrument wäre.

Es ist jedermann, der mit Elektroplattier-Bädern zu arbeiten Gelegenheit hatte, bekannt, dass in den seltensten Fällen die Netzspannung die für das betreffende Bad geeignete Grösse besitzt, ja gemäss des Spannungsabfalles in einem geschlossenen Leiter variiert sogar diese

Netzspannung, selbst wenn die Klemmenspannung der Dynamomaschine durch den Nebenschlussregulator konstant gehalten wird, von Bad zu Bad, wenn mehrere Bäder an eine gemeinsame Hauptleitung in Parallelschaltung angeschlossen sind.

Es ist nun Aufgabe des Badstromregulators, die variierende Netzspannung auf die konstante Badspannung oder unter Umständen auf einen bestimmten Wert zu regulieren, um so die erforderliche günstigste Metallausscheidung zu bewirken. Schaltet man nun in den Badstromkreis einen Badstromregulator ein, so kann man den Stromkreis auf einen beliebigen (in Grenzen, die durch die Konstruktion des Regulators gezogen sind) Widerstand abstimmen und darnach bei der herrschenden Netzspannung denjenigen Strom durch den Badstromkreis und somit durch das Bad schicken, der der Oberfläche der zu plattierenden Ware entspricht. Nun ist aber, für den Fall, dass Warenfläche und Anodenfläche in dem bei jedem Bad angegebenen Verhältnis stehen, die vorgeschriebene und eingehaltene Badspannung ein Mass und Kontrolle für die an der Waare herrschenden Stromdichte (siehe Wilh. **Pfanhauser**, Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierung. IV. Auflage 1900 S. 179) vorausgesetzt, dass die richtige Elektroden-Entfernung, allgemein mit 15 cm angegeben, eingehalten wird.

Sobald die Elektroden-Entfernung (annähernd gleichbedeutend mit der Entfernung von Anoden- und Waarenstange) eine Veränderung erfährt, muss auch die Badspannung dementsprechend verändert werden und zwar vergrössert oder vermindert, je nachdem die Elektroden-Entfernung vergrössert oder vermindert wird.

So hat z. B. für ein Nickelbad, für welches angegeben ist:

Badspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung: 3,6 Volt.

Stromdichte: 0,3 Ampère.

Aenderung der Badspannung für je 5 cm Aenderung der Elektroden-Entfernung: 0,52 Volt.

Die Badspannung hat für eine Elektroden-Entfernung von 25 cm

$3{,}6 + (2 \times 0{,}52) = 4{,}64$ Volt zu betragen,

wenn das Verhältnis von Kathoden- zu Anodenfläche etwa 2 : 1 sein soll. Aus den in dem erwähnten Werk angegebenen Gründen ist nun aber, fall seine kleinere Waarenfläche einer grossen Anodenfläche gegenübergestellt wird, die auf diese Weise berechenbare Badspannung, (die mit einem Voltmesser zu kontrollieren ist) nicht mehr stichhaltig, sondern es konnte in diesem Falle, würde man die zu errechnende Badspannung mit Hilfe des Badstromregulators und unter Beobachtung der Angabe des an jedes Bad anzuschliessenden Badvoltmeters, thatsächlich erteilen, die Stromdichte leicht die obere Grenze der zulässigen Stromdichte übersteigen, das elektrolytisch niedergeschlagene Nickel würde in Schwammform entweder als solches nur aut den äussersten Kanten der Ware oder auf deren ganzen Fläche als missglückte Vernickelung ausfallen.

Es ist also in dem Falle, dass eine kleine Warenfläche einer zu grossen Anodenfläche gegenübergestellt wird, die Badspannung zu verringern, oder aber, will man sicher arbeiten, so sind neben dem betreffenden Warenstück soviel Anoden zuzuhängen, bis das richtige Verhältnis erreicht ist. Sind anderseits kleine Massenartikel in einer Elektroplattiertrommel oder in einem Korb zu elektroplattieren, so ist die Badspannung auch bei richtigem Verhältnis der Elektrodenflächen zu vermehren oder aber es sind mehr Anoden einzuhängen.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Speise-Vorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate u. dgl. — Henry Carmichael in Boston. — D. R. P. 112818.

Die Speisevorrichtung soll in erster Linie dazu dienen, elektrolytischen Zersetzungsapparaten die zu elektrolysierende Flüssigkeit gleichmässig und unabhängig von dem Niveau im Vorratsbehälter zuzuführen.

Zu diesem Zweck sind auf einer über dem Vorratsbehälter befindlichen Welle Speisepfeifen angebracht, welche bei der Drehung der ersteren Flüssigkeit aus dem Behälter entnehmen und intermittierend an den Zersetzungsbehälter abgeben. Um nun zu bewirken, dass die dem Zersetzungsbehälter zugeführte Flüssigkeitsmenge unter allen Umständen die gleiche bleibt, sind die Raumverhältnisse zwischen dem Kopf und dem Rohr der Pfeifen so gewählt, dass der Inhalt der Pfeife beim Beginn des Heraustretens der Schöpföffnung aus dem Vorratsbehälter grösser ist als beim Beginn der Entleerung nach dem Zersetzungsbehälter.

Da der Kopf der Pfeife inhaltlich viel grösser ist, als das Rohrende, und ausserdem unter einem spitzen Winkel abgeschnitten ist, so fliesst bei der Drehung der Welle aus dem Pfeifenkopf so lange Flüssigkeit in den Vorratsbehälter zurück, bis die Pfeife bei ihrer Drehung den Punkt erreicht hat, bei welchem sie sich in den Zersetzungsbehälter zu entleeren beginnt. In diesem Augenblick steht aber die Flüssigkeit im Pfeifenkopf in gleicher Höhe mit dem inneren Rand der Schöpföffnung, so dass also aus dieser keine Flüssigkeit mehr in den Vorratsbehälter zurückfliessen kann. — Die Flüssigkeitsmenge, die aus dem Vorratsbehälter in den Zersetzungsbehälter übergeführt wird, muss daher stets die gleiche sein.

Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus Phosphaten und anderem phosphorhaltigem Material mittelst elektrischer Widerstandserhitzung. — Electric Reduction Co. Limited in London. — D. R. P. 112832.

Das Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus Phosphaten und anderem phosphorhaltigem Material

mittelst elektrischer Widerstandserhitzung besteht darin, dass man das Ausgangsmaterial unter Benutzung des Verfahrens nach Patent 107736 unbedeckt der der Bestrahlung mittelst eines in einer geschlossenen Kammer allseitig frei angeordneten elektrischen Widerstandes, z. B. eines Kohlenstiftes, unterwirft. Auf diese

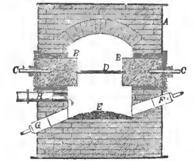


Fig. 9.

Weise wird heftiges Anwallen der Masse und Verunreinigung der Phosphordämpfe durch Kohlenstaub verhütet.

Der Ofen besteht aus einer Kammer *A* mit den in die Wände eingesetzten Kohlenblöcken *B* zum Anschluss an die Leiter *C C*. Die Kohlenstange *D* verbindet die Kohlenblöcke leitend.

Die Beschickung *E* wird durch *F* auf die Kammersohle gebracht, die Rückstände werden durch *G* abgezogen, die Phosphordämpfe entweichen durch *H*.

Verfahren zur Nutzbarmachung von in elektrischen Sammlern aufgespeicherter elektrischer Energie an von der Ladungsstelle entfernten Orten. — The Preiss Electric Storage Syndicate Limited in Adelaide, Süd-Australien. — D. R. P. 112889.

Die Elektroden werden mit einem aufsaugungsfähigen Stoff umkleidet, in welchem nach der Herausnahme der Elektroden aus der Ladungsbatterie eine genügende Menge des Elektrolyten zurückbleibt. Nach Abtropfen des überschüssigen Elektrolyten werden die Elektroden ohne weiteres Trocknen nach der Verwendungsstelle befördert und hier mit an dieser vorhandenen Gegenelektroden, z. B. Zinkelektroden, zu einer Entladungsbatterie dicht zusammengebaut.

Elektrolytisches Raffinieren von Rohnickelschmelzen. — Urbain le Verrier in Paris. — D. R. P. 112890.

Die wesentlichen Unterschiede des Verfahrens von den früheren Verfahren bestehen darin, dass die Elektrolyse im neutralen oxydierenden Bade erfolgt, während früher mit stark sauren oder stark alkalischen Bädern gearbeitet wurde.

Als Anoden werden hierbei die Rohnickelspeisen (Ferronickel, Nickelschmelze, Rohnickel), als Kathode eine Platte aus reinem Nickelblech oder jedem anderen passenden Leiter benutzt.

Die Elektrolysierflüssigkeit enthält zweckmässig 10 % eines löslichen Nickeldoppelsalzes, z. B. Nickelammoniumchlorid unter Zusatz von 5 % Natriumchlorid.

Die Verhältnisse lassen sich variieren, doch hat sich das angegebene am besten bewährt. Von Zeit zu Zeit giebt man etwas Alkali oder Erdalkali-(Calcium-) Hypochlorid oder ein anderes Oxydationsmittel zu. Dies hat den Zweck, etwa vorhandenes Eisenoxydul zu Oxyd zu oxydieren.

Bei diesem Verfahren gelingt es, alles Eisen in Form von gelbem Oxydhydrat auszufällen, während das Nickel sich rein an der Kathode abscheidet.

Ein Ueberschuss von Hypochlorid ist zu vermeiden, da sonst Nickel als Ni_2O_3 mitgerissen wird.

Apparat zur Ausführung der durch Patent 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen. — James Hargreaves in Farnworth-in-Widnes, Lancaster, England. — D. R. P. 113055.

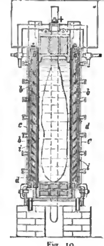


Fig. 10.

Der zur Ausführung der durch Patent 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen geeignete Apparat ist durch die Anordnung einer Reihe geneigter von der Wandplatte *c* bis zur Kathodenoberfläche *d* reichender Metallstreifen oder Platten *b* in der Kathodenkammer gekennzeichnet. Durch diese wird die Kathode in dichter Berührung mit dem Diaphragma gehalten und der kondensierte Dampf gegen die Kathodenoberfläche derart gerichtet, dass das Kathodenprodukt vollständig und leicht von der Kathode entfernt wird. Die Befestigung der geneigten Metallstreifen an der Wandplatte geschieht durch Einbetten dieser Streifen in Kitt oder Cement, wobei zugleich Wärmeverlust aus der Zelle vermieden wird. An der unteren Kante *i* haben die schräg gerichteten Streifen oder Platten *b* Auszahnungen oder Oeffnungen, welche dem Dampf oder den Gasen freien Durchgang über der Oberfläche der Kathode ermöglichen.

Verfahren zur Erzeugung metallischer Niederschläge auf Metallen ohne äussere Stromzuführung. — Eduard Mies in Heidelberg. — D. R. P. 113452.

Das Verfahren beruht auf der Verwendung kochender Bäder, welche die niederzuschlagenden bezw. zu gewinnenden Metalle (Bei, Zink, Zinn, Nickel, Antimon, Eisen etc.) in Form von Salzen in Verbindung mit

einem Salze der elektropositivaren Metalle (Eisen, Zink, Mangan, Uran, Zirconium, Aluminium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Antimon) gelöst enthalten, soweit letztere die Eigenschaft haben, zwischen dem eingetauchten Metall und sich einen afektrischen Strom zu erzeugen, so dass der eingetauchte Gegenstand der negative, sie selbst der positive Pol sind.

Das negativere Metall scheidet sich hierbei so lange aus, als der zu überziehende Metallgegenstand in der Badflüssigkeit hängt. Besteht der Gegenstand z. B. aus Kupfer und soll er einen Ueberzug erhalten, so wirkt zuerst das Kupfer, sodann das aufgeschlagene Metall als negativer Pol (im Gegensatze zum Ansiedeverfahren, bei welchem das aufgeschlagene Häutchen neutral ist, weswegen kein weiterer Niederschlag stattfindet).

Galvanische Binde. — Philipp Lorenz Schmidt in Worms. — D. R. P. 113188.

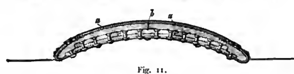


Fig. 11.

Die Binde besteht aus einem flachen, der Körperform angepassten Gebäuse, dessen Hauptwände mit Elektroden ausgelegt sind (*b*), bezw. selbst die Elektroden bilden (*a*). Der Zwischenraum ist mit einem Elektrolyten ausgefüllt. Die Binde besitzt verhältnismässig grosse, der Einwirkung der Luft nicht ausgesetzte Elektrodenflächen.

Verfahren der elektrochemischen Metallfärbung. — Josef Rieder in Leipzig. — D. R. P. 113453.

Das Verfahren beruht dem Prinzip nach auf der Anwendung eines gelatinösen Elektrolyten, d. h. einer Salzlösung, welche durch Zusatz geeigneter Materialien, z. B. Leim, Gelatine mit oder ohne Glycerin, Agar-Agar und anderen Stoffen mit ähnlichen Eigenschaften gelatiniert worden ist, und in welchen der zu färbende Metallgegenstand eingegossen ist.

Dient nun dieser Metallgegenstand, nachdem der Elektrolyt vollkommen erstarrt ist, bei der Elektrolyse in bekannter Weise als Anode, so wird damit erreicht, dass eine Diffusion zwischen dem zersetzten und dem unzersetzten Elektrolyten, wenn auch nicht ganz aufgehoben, so doch stark behindert ist, sowie ferner, dass die an der Anode gebildeten Gase weder entweichen noch von dem Elektrolyten absorbiert werden können.

Die so gebildeten Gase gehen nun mit der Metalloberfläche entsprechende Verbindungen ein, die unter Umständen durch dem Elektrolyten beigegebene Reagentien noch während des Entstehens in andere übergeführt werden; ist Metall und Elektrolyt entsprechend gewählt, so entstehen unlösliche Verbindungen, die dem Gegenstand eine charakteristische Färbung erteilen.

Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Anwendung einer Quecksilberkathode. H. Müller in Aachen. — D. R. P. 113603.

Das Verfahren besteht in der Benutzung eines erforderlichenfalls kreisenden Pressluftstromes bei der Elektrolyse von Alkalisalzen mit Benutzung einer Quecksilberkathode und mit beständiger Zerlegung des gebildeten Amalgames und bezweckt die Erzielung eines beständigen Kreislaufes des Quecksilbers bezw. des Amalgams mit gleichzeitigem Kreislauf der Alkalilauge. Eine Ausführungsform des Verfahrens ist durch die Verbindung mit einer fortwährenden regulierbaren Abscheidung und Abführung des bereits hinlänglich angereicherten Anteiles von dem kreisenden Laugestrom unter gleichzeitiger Ersetzung desselben durch frisches Wasser gekennzeichnet.

Sammlerelektrode. — Thomas Bengough in Toronto, Canada. — D. R. P. 113725.

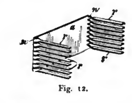


Fig. 12.

Die wirksame Masse der Elektrode liegt zwischen den Streifen *r* der Platte *a*, die dadurch hergestellt sind, dass die Platte *a* an ihren Enden mit Einschnitten versehen ist, und die so entstandenen Streifen rechtwinklig umgebogen sind, wobei gleichzeitig die Streifen an ihrer Wurzel *w* um 90° verdreht sind. Durch Aufeinandersetzen mehrerer Elektroden von abnehmender Grosse wird ein Elektrodenstapel gebildet.

Verfahren zur Herstellung positiver Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. — Ernst Waldemar Jungner in Stockholm. — D. R. P. 113726.

Das Verfahren dient zur Herstellung von Elektroden, deren wirksame Masse aus Sauerstoffverbindungen des Silbers besteht, und die besonders bei den durch Patent 110210 geschützten Primär- wie Sekundärelementen mit unveränderlichem Elektrolyten Verwendung finden sollen. Auf ein als Masseträger dienendes Drahtnetz aus einem gegen Alkali widerstandsfähigen Metall wird eine aus fein zerteiltem Silber oder dessen Verbindungen bestehende, mit Chlorsilber gemischte Masse ausgebreitet, sodann festgepresst und schliesslich getrocknet. Darauf wird die so hergestellte Elektrode bis zum Schmelzpunkt des Chlorsilbers oder über diesen hinaus erhitzt und sodann als Kathode behufs Entziehung des Chlors und der etwa mit dem Silber in Verbindung stehenden Radikale in ein Alkalibad gesetzt. Nach dieser Behandlung weist die Elektrode reines Silber als vollkommen zusammenhängende Masse auf. Dieses wird schliesslich, indem die Elektrode in einem neuen Alkalibad als Kathode dem elektrischen Strom ausgesetzt wird, in Silberoxyd und Silbersuperoxyd umgewandelt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Kapp, Gisbert. Elektrische Wechselströme. Autorisierte deutsche Ausgabe. Von Hermann Kaufmann, Ingenieur. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Figuren. Dritte verbesserte Auflage. Leipzig 1900. Verlag von Oskar Leiner. Preis brosch. M. 2.—, geb. M. 2.75.

Es ist wohl kaum nötig, einem Werke, das aus der Feder eines so hervorragenden Elektrotechnikers stammt, wie der Verfasser es ist, noch empfehlende Worte mit auf den Weg zu geben. Dasselbe behandelt in klarer und vortrefflicher Darstellung alles, was dem Elektrotechniker vom Wechselstrom zu wissen nötig ist. Dass in so verhältnismässig kurzer Zeit eine dritte Auflage nötig wurde, ist ein erneuter Beweis für die Beliebtheit, deren sich das Werk erfreut, und es sei auch unseren Lesern als ein guter und zuverlässiger Führer für alle, welche das Wesen der Wechselströme an Hand einer klaren und guten Anleitung studieren wollen, bestens empfohlen.

Riedel, Karl. Die Wechselstrom-Maschinen und die Drehstrom-Maschinen. Für Elektrotechniker, Monteure, Mechaniker, Schlosser zum Selbststudium in leicht verständlicher Darstellung. Mit 120 Textfiguren und 12 Tafeln. Leipzig 1900. Verlag von Oskar Leiner. Preis brosch. M. 3.50; geb. M. 4.50.

Boehmer, Erich von. Kaiserl. Regierungsrat, Mitglied des Kaiserl. Patentamtes. **Offenkundiges Vorbenutztsein von Erfindungen als Hindernis für die Patenterteilung und als Nichtigkeitsgrund für Patente.** Berlin 1901. Verlag von Julius Springer. Preis M. 3.—.

Haekethal, L., Telegraphendirektor a. D. **Ueber den Schutz der Schwachstromanlagen, insbesondere der Fernsprechbetriebe gegen die störenden und zerstörenden Einwirkungen der Starkstromanlagen.** Druck der Vereinsbuchdruckerei zu Hannover. E. G. m. b. H. 1900.

Wichelhaus, Dr. H. Geheimer Regierungsrat, Professor u. Direktor des Technologischen Instituts der Universität zu Berlin. **Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit.** Zweite durch Nachträge ergänzte Auflage. Braunschweig 1900. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis 80 Pfg.

Das kleine Werkchen stellt eine Arbeit von höchster Bedeutung dar. Dürfte es doch, wie kein zweites, geeignet sein, die nationalökonomische Bedeutung der Entwicklung der Chemie klarzustellen. Es ist auf die Bedeutung und Entwicklung der hauptsächlichsten Zweige der chemischen Grossindustrie auf Grund zahlreicher Statistiken und sonstigen zuverlässigen Materials eingegangen und so ein Ueberblick geschaffen, der an Klarheit nichts zu wünschen übrig lässt. Möge das für alle Kreise interessante Werkchen in erster Linie den Zweck erfüllen, den Verfasser im Vorwort ausspricht, nämlich denjenigen, die über Verwendung von Staatsgeldern zu entscheiden haben, beweisen, dass jedes für Errichtung und Unterhaltung von Laboratorien aufgewendete Kapital sich tausendfältig verzinst.

Rudolphi, Dr. Max. Privatdozent an der Grossherzoglich Technischen Hochschule zu Darmstadt. **Einführung in das physikalische Praktikum.** Mit 43 in den Text gedruckten Figuren. Göttingen 1900. Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht. Preis M. 3.20.

Bersch, Dr. Josef. Lexikon der Metalltechnik. Handbuch für alle Gewerbetreibenden und Künstler auf metallurgischem Gebiet. Mit 260 Abbildungen. Wien, Pest, Leipzig, A. Hartlebens Verlag. Preis M. 12.50.

Das Lexikon enthält in alphabetischer Reihenfolge eine hinreichend ausführliche Erklärung aller Ausdrücke, welche auf die Metalltechnik Bezug haben, sei es nun welcher Zweig auch immer derselben. Es ist ebensowohl der Grossbetrieb, das Hüttenwesen, wie der Kleinbetrieb in eingehendster und sorgfältigster Weise berücksichtigt. Die Zusammenstellung eines so umfangreichen Stoffes war eine mühsame Arbeit, sie ist aber in glänzender Weise und wohl fast lückenlos, wie wir uns durch zahlreiche vorgenommene Stichproben überzeugt haben, gelungen. Wo es nötig war, sind dem Texte zur Erläuterung Figuren beigegeben, die wesentlich zur Erleichterung des Verständnisses beitragen. Das Werk ist bis auf die Neuzeit fortgeführt, und es sind in ihm auch die letzten und jüngsten Errungenschaften derselben enthalten. Bei der Bedeutung der Metalltechnik für das gesamte Kulturleben und bei Berücksichtigung des Umstandes, dass die Litteratur dieses Gebiets, wie kaum bei einem zweiten, in den verschiedensten, teils wissenschaftlichen, teils technischen Zeitschriften, ferner in Werken, die in den verschiedensten Sprachen erschienen sind, zerstreut ist, ist das Erscheinen eines so vollkommenen und umfassenden Sammelwerkes sicherlich mit Freuden zu begrüssen, und wir wollen deshalb nicht verfehlen, die Aufmerksamkeit unserer Leser auf dieses empfehlenswerte Werk zu lenken.

Schwartze, Theodor. Katechismus der Elektrotechnik. Ein Lehrbuch für Praktiker, Chemiker und Industrielle. 7. vollständig umgearbeitete Auflage mit 286 in den Text gedruckten Abbildungen. Leipzig 1901. Verlagsbuchhandlung von J. J. Weber. Preis in Originalleinenband 5 Mk.

Ein trotz aller technischen Fortschritte jedenfalls erst im Anfang einer grossen Entwicklungsepoche stehender Stoff ist hier auf dem Raum von 30 Bogen in erfreulich klarer Darstellungsweise erschöpfend behandelt. In der neuesten, nun schon 7. Auflage seines Lehrbuchs für Praktiker, Chemiker und Industrielle ist der Verfasser bestrebt gewesen, auch den allerneuesten wissenschaftlichen Ergebnissen der Elektrizitätslehre immer mit Rücksicht auf die Elektrotechnik Rechnung zu tragen. In 25 Kapiteln behandelt der Autor mechanisch-physikalische Grundsätze, absolutes Masssystem, elektrische und magnetische Masseinheiten, die Grundgesetze der Elektrostatik, den elektrischen Gleichstrom, Stromverzweigungen, Thermoelektrizität, Elektromagnetismus, Elektrodynamik, Induktionserscheinungen, Messung des elektrischen Widerstandes, der Elektrizitätsmenge und der Stromstärke und von Potentialen, technische Mess- und Kontrollapparate, die elektrischen Strommaschinen, Transformatoren, Elektromotoren, elektrische Beleuchtung, Stromleitung, Stromverteilung, Kraftübertragung in die Ferne, elektrische Eisenbahnen und die Methoden der Elektrolyse. Litteraturverzeichnis, Register und geschichtliche Einleitung erhöhen den Nutzen des auch durch fast 300 Abbildungen höchst instruktiven Buches.

Wender, Prof. Dr. N. Die Kohlensäure-Industrie. Berlin 1901. Verlag von Max Brandt.

Das vorliegende Werk giebt uns eine sehr klare und vollständige Uebersicht über die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der gesamten Kohlensäure-

Industrie, wozu der Verfasser mit grossem Fleiss aus allen Ländern Daten gesammelt und in übersichtlicher Weise zusammengestellt hat. Mit besonderer Ausführlichkeit und Gründlichkeit ist die zunächst interessierende Kohlensäure-Industrie im deutschen Reiche abgehandelt worden, und wir verweisen alle unsere Leser, welche sich für diesen wichtigen Zweig der chemischen und elektro-chemischen Industrie interessieren, auf das vorliegende Werk.

Wietz, H. und Erfurth, C. Hilfsbuch für Elektropraktiker. Mit 314 Figuren im Text und 2 Tafeln auf einer Eisenbahnkarte. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Leipzig 1901. Verlag von Hachmeister & Thal. Preis in Taschenformat elegant gebunden, 3 Mk.

Wir haben bereits im vorigen Jahrgang unserer Zeitschrift (siehe diese Zeitschrift, Jahrgang VI, Seite 73) auf die vielen Vorzüge dieses Werkes hingewiesen. Es ist sicherlich ein gutes Zeichen, dass dasselbe in so kurzer Zeit eine neue Auflage erlebte, und wenn auch seit dem Erscheinen der ersten Auflage nur ein kurzer Zeitraum verflossen ist, so hat infolge des raschen Fortschreitens der Elektrotechnik doch eine ganze Anzahl von neuen Kapiteln Neuaufnahme gefunden. Ebenso sind die Figuren bedeutend vermehrt worden und durch Hinzufügung eines Fachregisters ist das Nachschlagen wesentlich erleichtert worden.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21g. M. 17610. Elektrolytischer Stromunterbrecher. — Frederic de Marce, Brüssel, 122 Boulevard Leopold II.

Kl. 12l. A. 6625. Verfahren zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. — Charles Ernest Acker, Niagara-Falls, 424 Pine Avenue, Niagara County New-York, V. St. A.

Kl. 21h. E. 6983. Elektrischer Schmelzofen mit mehreren von einander getrennten Reaktionsherden. Zus. z. Anm. E. 6626. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 40a. S. 13098. Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Zink und anderen Metallen mit Benutzung löslicher Metallanoden. — Société des Piles Electriques, Paris.

Kl. 40a. S. 13672. Verfahren zur Gewinnung von Metall und Schwefel aus Schwefelerzen und Schwefelmetallen durch schmelzflüssige Elektrolyse. — James Swinburne, London.

Kl. 12p. M. 18006. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Trepinon. — Firma E. Merck, Darmstadt.

Kl. 21f. N. 14062. Vorrichtung zum Vorwärmen elektrischer Glühkörper aus Leitern zweiter Klasse. — Julius Rund, Charlottenburg, Berlinerstrasse 110.

Kl. 21h. E. 6984. Elektrischer Ofen. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 12f. A. 6624. Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse; Zus. z. Anm. A. 6623. — Charles Ernest Acker, 424 Pine Avenue, Niagara-Falls, Niagara County New-York, V. St. A.

Kl. 48a. P. 11174. Verfahren zum Entfetten von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege. — Carl Patnky, Berlin, Prinzenstr. 100.

Kl. 21h. V. 3725. Verfahren zur Herstellung elektrischer Heizkörper. — Adolf Vogt, London.

Kl. 21f. A. 6975. Verfahren zur Herstellung von Heizkörpern zum Anwärmen von elektrischen Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse. — Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. S. 13273. Elektrolyt-Glühlampe. — Thomas Shearman, New-York, V. St. A.

Erteilungen.

Kl. 21b. 116675. Verfahren zur Herstellung von Thermosäulen auf galvanischem Wege. — B. Jonas, Berlin, Emdenerstrasse 11.

Kl. 12q. 116871. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. — Chemische Fabriken vormals Weiler ter Meer, Uerdingdingen a. Rh.

Kl. 21h. 116837. Galvanisches Kippelement mit Drehvorrichtung. — R. Krayn, Berlin, Johannisstr. 7.

Kl. 21f. 116822. Verfahren zur Herstellung graphitierter Kohle. — Dr. A. Schenk, Bergedorf bei Hamburg.

Kl. 21f. 116931. Verfahren zur Herstellung einer leitenden Verbindung zwischen Leitern erster und zweiter Klasse. — W. Boehm, Berlin, Rathenowerstrasse 74.

Kl. 21f. 116932. Verfahren zur Herstellung einer leitenden Verbindung zwischen Leitern erster und zweiter Klasse. Zus. z. P. 116931. — W. Boehm, Berlin, Rathenowerstrasse 74.

Kl. 12q. 117007. Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen. — C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim.

Kl. 21f. 117031. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus Metalloxyden für elektrische Glühlampen. — Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Berlin.

Kl. 40a. 117054. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von zähem, walzfähigem Nickel oder verwandten Metallen, sowie den Legierungen dieser Metalle. — Dr. M. Kagel, Berlin, Schoneberger-Ufer 40.

Kl. 12h. 117129. Verfahren zur Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff. — C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim.

Kl. 21f. 117171. Vorrichtung zum Erhitzen eines Nernst'schen oder ähnlichen Glühkorpers, bei welcher der Glühkörper nicht auf seiner ganzen Länge gleichzeitig, sondern von einem Ende zum andern fortschreitend erhitzt wird. — »Voltohm«, Elektrizitätsgesellschaft A. G., München, Schillerstr. 28.

Kl. 40a. 117067. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. — Dr G. Eschellmann, St. Petersburg.

Kl. 48a. 117097. Verfahren zur Herstellung ebener Flächen auf gegossenen oder gewalzten Metallplatten auf galvanoplastischem Wege. — J. Rieder, Leipzig, Raufsche Gasse 11.

Kl. 21f. 117214. Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Bogenlicht. — E. Rasch, Potsdam, neue Königstrasse 30.

Kl. 21f. 117317. Selbstthätige Anlassvorrichtung für Elektrolytlampen. — E. Rasch, Potsdam, neue Konigstrasse 30.

Kl. 48a. 117233. Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen von Metallen. — E. L. Desolle, Epinay-sur-Seine.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 3. 1. Juni 1901.

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy.*

Die Praxis der Cyanid-Prozesse der Goldgewinnung hat Veranlassung gegeben zur Entdeckung vieler wichtiger Widersprüche ähnlicher chemischer Analogieen, welche sowohl die Theorie wie die Praxis der Kunst durch scharfsinnigere und schwieriger zu machende Unterscheidungen verdunkeln, als es diejenigen sind, welche die alten Metaphysiker erfreuten. Noch hat die Natur selbst diese Unterschiede hervorgerufen, und wenn wir hoffen, auf dieser modernen Jagd nach dem goldenen Fliess Erfolge zu erzielen, müssen wir imstande sein, ihr durch die Windungen des Labyrinthes zu folgen.

Diese Frage tritt in so vielen Gestalten auf, dass ich versuchen will, jetzt nur eine davon in Betracht zu ziehen, welche aber viele andere berührt.

Bei der Prüfung meiner Schrift »Ueber die Lösung und die Fällung des Goldcyanids«[1]) gesteht Mr. E. B. Wilson ein[2]), dass »in den Goldlösungen von alkalischen Cyaniden die verschiedenen Reaktionen bezüglich ihrer Ordnung und Intensität durch die relativen Lagen der Elemente bestimmt sind, welch letztere wiederum durch die elektrochemischen Reihen oder die Reihen der Volta-Spannung beeinflusst sind.

In modifizierter Form ist dieser Zustand wirklich wahr. Das heisst, die Differenz des elektrischen Potentials in irgend einem geschlossenen Stromkreise bestimmt die Natur der daraus folgenden Reaktionen. Aber die Sache ist nicht so einfach, wie Mr. Wilson annimmt. Neue Untersuchungen zeigen, dass die Reihenfolge der Metalle in den elektrochemischen Reihen nicht nur von der Natur der Elemente selbst abhängt, sondern auch von der chemischen Zusammensetzung der Lösung, in welcher sie sich befinden, von dem Grade ihrer Konzentration, ihrer Temperatur, von den entstehenden Gasen und von dem Druck.

Wenn alle diese Bedingungen nicht im Einklang sind, so sind die aus den elektrochemischen Reihen gezogenen Schlüsse wohl geeignet, irrezuführen.

Diese Reihe, welche durch Mr. Wilson von Gore angeführt wird, ist folgende:

3. Kalium,	12. Mangan,
4. Natrium,	13. Zink,
8. Calcium,	15. Eisen,
9. Magnesium,	20. Blei,

[1]) Trans., XXVI, 735.
[2]) Trans., XXVII, 821.

24. Kupfer,
25. Wasserstoff,
27. Silber,
28. Antimon,
29. Tellurium,
31. Gold,
37. Kohlenstoff,
39. Stickstoff,
40. Arsen,
43. Schwefel,
45. Brom,
46. Chlor,
47. Sauerstoff.

Diese Reihe zeigt genau den Unterschied der Potentialdifferenz in vielen Lösungen, besonders in sauren Lösungen, aber die Anwendung derselben zur Vorherbestimmung der Wirkung von Cyanid-Lösungen zieht mehrere schwere Irrtümer nach sich, deren einer in der Annahme besteht, dass die Natur der Lösung, in der Substanzen sich befinden, ohne Wirkung auf die Reihenfolge der Reihe ist.

Die bemerkenswerte Wirkung von Cyankalium-Lösungen auf die relative Lage der Substanzen in den elektrochemischen Reihen zeigte zuerst Professor Jacoby, welcher am 21. August 1844 die Aufmerksamkeit der Petersburger Akademie der Wissenschaften auf die Thatsache lenkte, dass, wenn das Zink und die Schwefelsäure im Daniell-Element von Silber und einer Cyankalium-Lösung ersetzt wird, ein starker Strom entsteht und das Kupfer niedergeschlagen wird. Gewöhnlich und gemäss dem gebräuchlichen Schluss aus den obigen Reihen, fallt Kupfer das Silber aus seinen Lösungen; hier jedoch war eine Kombination vorhanden, in welcher Silber das Kupfer fällte.

Im folgenden Jahre veröffentlichte Poggendorff[1]), dass er durch seine (jetzt wohlbekannte) »Kompensations-Methode« die elektrochemische Reihe in einer Lösung von 1 Teil Kalium-Cyanid und 8 Teilen Wasser, d. h. in einer 12,5 prozentigen Cyan-Kalium-Lösung, gefunden hätte, welche folgendermassen lautet:

1. Zink-Amalgam,
2. Zink,
3. Kupfer,
4. Cadmium,
5. Zinn,
6. Silber,
7. Nickel,
8. Antimon,
9. Blei,
10. Quecksilber,
11. Palladium,
12. Wismut,
13. Eisen,
14. Platin,
15. Gusseisen,
16. Kohle.

Gore untersuchte ebenfalls diesen Gegenstand und erhielt ähnliche Resultate; nur zeigte er, dass die Reihenfolge von der Konzentration und der Temperatur abhängt, und dass unter diesen Bedingungen Gold mehr oder weniger elektropositiv sein kann als Silber.

[1]) Annalen, Bd. 66, S. 597, 1845.

Die so entdeckten Variationen in der relativen Lage der Metalle in den elektrochemischen Reihen macht die Anwendbarkeit zur Vorherbestimmung von chemischen Reaktionen unmöglich, und obgleich eine grosse Menge von experimentellen Daten angehäuft ist und die scharfsten Denker sich mit diesem Problem beschäftigt haben, fand man viele Jahre hindurch keine Erklärung dieser Anomalieen.

Erst innerhalb der letzten 10 Jahre ist ein Schlüssel zu dem Geheimnis entdeckt worden, und dieses Resultat ist nur durch die vereinten Anstrengungen von einer Reihe von Männern möglich gewesen, welche den Gegenstand von der rein spekulativen Seite behandelten, ohne an praktische Anwendungen zu denken.

Jetzt, wo aus diesen Arbeiten etwas Annehmbares herausgekommen zu sein scheint, habe ich geglaubt, dass ein kurzer Abriss über den ungeheuren Fortschritt, welcher in den letzten 10 Jahren in der elektrochemischen Theorie gemacht worden, allen denjenigen von Nutzen sein konnte, welche zu viel mit praktischen Einzelheiten beschäftigt gewesen sind, um theoretischen Untersuchungen für dieselben zu folgen. Ein solcher Abriss wird auch die folgende experimentelle Arbeit klarer machen.

I. Abriss der Entwicklung der modernen elektrochemischen Theorie.

Analytische Untersuchung. Bei der Entwickelung elektrochemischer Theorie ist die Untersuchung an der Hand der reinen Mathematik mit den experimentellen Methoden des Chemikers und Physikers mit den glücklichsten Resultaten kombiniert worden.

Der Hervorragendste unter den Mathematikern auf diesem besonderen Gebiete ist Professor J. Willard Gibbs der Yale-Universität, dessen Arbeit zu wenig bekannt und von seinen Landsleuten, selbst von seinen eigenen Kollegen, zu wenig gewürdigt wird. Seine Abhandlungen, welche in den Transactions of the Connecticut Academy of Science veröffentlicht worden und rein mathematischer Natur sind, erregten in diesem Lande wenig Aufmerksamkeit, fanden aber durch die deutsche Uebersetzung des Professors Ostwald bald die richtige Würdigung. Man weiss jetzt in Europa, dass er viele wichtige Entdeckungen zuerst gemacht hat. Seine Voraussagungen betreffs der Gesetze, welche Stoff und Energie regieren, sind, soweit die Versuche angestelllt worden sind, als richtig nachgewiesen worden. Es ist unmöglich, hier einen hinlänglichen Be-

griff von der Arbeit dieses grossen Mannes zu geben, aber er wird stets als Führer in der Anwendung der mathematischen Analysis auf die einschneidendsten physischen und chemischen Probleme anerkannt werden.

Die »Ionen«. Während Gibbs und Helmholtz sich mit der mathematischen Seite der Frage beschäftigten, verfolgten Daniell, Kohlrausch, Hittorf und viele andere den von Faraday erschlossenen experimentellen Weg. Faraday hatte stets angenommen, dass der elektrische Strom durch eine Lösung durch abgelöste Stoffpartikel hindurchgeführt wird, von denen jedes seine eigene elektrische Ladung besitzt. Diesen wandernden Stoffteilchen gab er den Namen »Ionen«. Diejenigen, welche sich in der Richtung der positiven Elektrizität bewegen, nannte er »Kathionen« und diejenigen, deren Bewegung in entgegengesetzter Richtung erfolgt, »Anionen«. Die Elektroden bezeichnete er als die »Kathode«, nach der die Kathionen wandern, und die »Anode«, nach der die Anionen sich begeben. Diese Unterscheidungen sind von der grössten Wichtigkeit gewesen; ihr Wert und ihre Bedeutung sind durch die Arbeiten Daniell's und vor allem durch die klassischen experimentellen Untersuchungen von Hittorf noch mehr dargethan worden.

Der letztere zeigte ohne jeden Zweifel, dass der Durchgang des Stromes von einem thatsächlichen Uebergang der Kathionen und Anionen durch die Lösung in entgegengesetzten Richtungen stattfand. Er und seine Nachfolger wiesen nach, dass diese Ionen bisweilen einfache Elemente sind, wie Natrium, Kalium, Silber, Kupfer u. s. w., bisweilen auch aus zusammengesetzten Molekülen bestehen, wie SO_4, NH_4, NO_3 etc. So wäre bei gewöhnlichem Salz die Kathode Natrium, die Anode Chlor, bei salpetersaurem Natrium die Kathode Natrium, die Anode NO_3. Er bewies diese Verhältnisse durch geistreiche experimentelle Methoden, welche noch heute wegen ihrer Einfachheit und Sicherheit Bewunderung erregen.

Hittorf zeigte ebenfalls, dass bei Kalium-Silber-Cyanür die Hauptkathode nicht Silber, sondern Kalium war, welches allein in der Richtung des positiven Stromes wanderte. Das Silber wanderte in entgegengesetzter Richtung mit dem Cyan und der negativen Elektrizität und bildete das Anion $AgCy_2$. Er erklärte die Reduktion des Silbers, welche an der Kathode stattfindet, aus der sekundären Reaktion, welche entsteht, wenn das Kalium-Ion an der Kathode niedergeschlagen wird und ein Aequivalent Silber aus dem Silbercyanid verdrängt.

Dieser Versuch ist so wichtig, dass er im folgenden ausführlicher betrachtet werden soll. Es genügt hier die Erwähnung, dass er bewies, dass, während ein Aequivalent Silber an der Kathode niedergeschlagen wurde, der angrenzenden Lösung jenes Aequivalent entzogen wurde, und zu gleicher Zeit ein besonderes Aequivalent von Kalium sich in der Form von Kaliumhydroxyd vorfand, während die Anode durch ein Aequivalent Silber und zwei Aequivalente Cyangas vergrössert wurde.

Daraus folgt unwiderruflich, dass das Kathion Kalium und Anion $AgCy_2$ ist. Er bewies auch, dass die Ionen mit verschiedenen, mässigen und leicht messbaren Geschwindigkeiten wandern.

Molekulare Leitungsfähigkeit. Inzwischen machten Kohlrausch, Ostwald und andere langwierige und anscheinend erfolglose Untersuchungen über die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösungen bei zunehmender Verdünnung. Die spezifische Leitungsfähigkeit verdünnter Lösungen ist gewöhnlich viel kleiner als die der konzentrierteren; als aber der Vergleich an der Hand nicht der spezifischen, sondern der molekularen Leitungsfähigkeit gemacht wurde, entdeckte man ein neues und wichtiges Gesetz.

Zur Vergleichung der molekularen Leitungsfähigkeiten von Lösungen wandte man eine unter dem Namen »Gramm-Molekül« bekannte Einheit an. Ein gegebenes Volumen v der Lösung soll ein »Gramm-Molekül« einer gegebenen Substanz enthalten, wenn es eine Anzahl von Grammen der Substanz enthält, die seinem Molekulargewicht gleich sind. So würde ein Gramm-Molekül von Cyankalium 65 Gramm betragen, vorausgesetzt, dass es in v Liter Wasser gelöst ist. Wenn $v = 1$ Liter beträgt, so würde man eine Lösung von einem Gramm-Molekül pro Liter haben.

In diesem Falle ist das Gramm-Molekül für einwertige Lösungen natürlich identisch mit einem »Aequivalent« oder einer »normalen Lösung«.

Wenn man nun die totale Leitungsfähigkeit eines Gramm-Moleküls aller Elektrolyte vergleicht, so findet man, dass mit der Zunahme des Volumens v und der Verdünnung der Lösung die totale oder molekulare Leitungsfähigkeit des ganzen Volumens der Lösung sich vergrössert, anstatt mit der Verdünnung sich zu vermindern, wie es bei der spezifischen Leitungsfähigkeit der Fall ist.

Diese Zunahme erfolgt zuerst ganz rapid; dann wird die Leitungsfähigkeit fast konstant und nimmt nur sehr wenig zu und erreicht ihr Maximum bei einem Volumen $v = \infty$.

Kohlrausch bewies durch eine vergleichende Studie dieser Resultate, dass die totale Leitungsfähigkeit einer verdünnten Lösung von der Geschwindigkeit der Ionen abhängt, und auch, dass sie sich ergiebt aus der Summe der in entgegengesetzten Richtungen sich bewegenden Kathionen und Anionen.

Osmotischer Druck. Währenddessen wurde ein Fortschritt auf einem anscheinend vollständig fremden Gebiete gemacht. Pfeffer, Professor der Botanik an der Universität Leipzig, machte eine eingehende Studie über den osmotischen Uebergang von Lösungen durch die Wände von Pflanzenzellen und fand im Jahre 1878 eine Methode, mittels welcher man bewies, dass die osmotische Aktion imstande war, gewisse bestimmte Drücke hervorzurufen. Seine Methode beruhte auf der Anwendung einer »halb-durchlässigen Membran«, durch welche das Lösungsmittel, nicht aber der gelöste Stoff hindurchgehen kann. Wenn z. B. eine am Ende mit einem porösen Thonpfropfen geschlossene Glasröhre, welche mit der halbdurchlässigen Membran von Ferrokupfercyanür überzogen wird, mit einer starken Zuckerlösung gefullt und das untere Ende in destilliertes Wasser gesteckt wird, dringt das letztere durch die Poren des Filters hindurch, während die Zuckerteilchen, welche nicht durchgehen können, in dem Rohre zurückbleiben, und daher steigt die Lösung thatsächlich in dem Rohr in die Höhe. Pfeffer zeigte, dass der Druek, gemessen durch die Höhe der Säule, mit der Menge des in der Lösung enthaltenen Zuckers proportional war und sich mit der Temperatur vergrösserte.

Das Gas-Gesetz und der osmotische Druck. Diese Erscheinungen erklärte man lange aus der Anziehungskraft des Zuckers und Wassers; aber die Thatsache, dass der osmotische Druck proportional dem Zuckergehalt ist und mit der Temperatur steigt, veranlasste den berühmten holländischen Professor Van't Hoff zu der Annahme, dass die gelöste Substanz gerade so wirkt wie ein Gas.

Seine Begründung war etwa folgende: eine gelöste Substanz übt einen osmotischen Druck auf die begrenzende Oberfläche der Flüssigkeit aus, genau so wie ein Gas auf die Wände des das Gas enthaltenden Gefässes. Aber diese Oberfläche drückt nach innen mit einem Druck von über 1000 Atmosphären (der »Binnendruck« der Deutschen, welcher die Flüssigkeit vor einer beständigen Verdunstung verhindert). Diese Oberflächenspannung widersteht dem verhältnismässig geringen osmotischen Druck, der gewöhnlich keine bemerkenswerte Wirkung erzeugt.

Wenn aber eine halbdurchlässige Membran, durch welche Wasser hindurchgehen kann und die Zuckermoleküle filtrieren wird, zwischen die Zuckerlösung und das reine Wasser gebracht wird, so hebt der Druck der Zuckermoleküle gegen die halbdurchlässige Membran und die obere Fläche der Lösung letztere in die Höhe; und da der Zucker nicht imstande ist, irgend welchen Druck auf die Oberfläche des Wassers auf der anderen Seite der Membran hervorzurufen, tritt das reine Wasser in die Röhre durch die Membran ebenso schnell ein, wie die obere Fläche steigt.

Gemass dem Gas-Gesetz würde sich der osmotische Druck mit der Koncentration vergrössern. Daher wandte Van't Hoff das Gasgesetz $p v = R T$ an, worin bedeutet p den Druck, v das ein Gramm-Molekül enthaltende Volumen, T die absolute Temperatur und R die Gaskonstante. Als diese Formel auf Pfeffer's Ergebnisse angewandt wurde, stellte sich eine fast vollkommene Uebereinstimmung heraus, und dasselbe Resultat wurde mit zahlreichen anderen Lösungen von organischen Substanzen erhalten. Als man jene Formel aber auf anorganische Salze oder Elektrolyte anwandte, fand man, dass der osmotische Druck grösser war als jener, der von der molekularen Konzentration angezeigt wurde. Van't Hoff druckte diese Thatsache durch die Gleichung

$$p v = i R T$$

aus, worin i ein Koeffizient grösser als 1 ist.

Hier war eine scheinbare Anomalie vorhanden; der osmotische Druck war anscheinend grösser als der durch Anzahl der Moleküle erzeugte, d. h. grösser als das Gasgesetz anzeigen würde. Es schien, dass man keine Fortschritte erzielen würde, doch liessen diese nicht lange auf sich warten.

Dissoziation. Arrhenius, der berühmte schwedische Physiker, kam auf einen neuen Gedanken. Vielleicht hat das Gasgesetz noch Giltigkeit, nur die Anzahl der Moleküle ist durch die Trennung einiger der gelösten Substanzen vermehrt worden. Wenn man annimmt, dass ein Teil der Moleküle gespalten wird, so dass ihre Anzahl ver-

doppelt wird, würde die Totalsumme der nunmehrigen Moleküle vermehrt und das Gasgesetz könnte angewendet werden. Arrhenius zeigte, dass ein geschlossenes Verhältnis zwischen dem Wert des Koeffizienten i und der »chemischen Wirksamkeit« der Substanz vorhanden war. Z. B. war bei den chemisch wirksamsten anorganischen Säuren dieser Koeffizient besonders gross, wie bei Chlor-Wasserstoff- und Stickstoff-Säuren. Von der Annahme ausgehend, dass in diesen Fällen die Trennung am vollständigsten war, machte er eine andere grossartige Verallgemeinerung. Er unterschied zwischen »chemisch wirksamen« und »unwirksamen« Molekülen, und behauptete, dass nur die getrennten Moleküle die »chemisch wirksamen« wären. Diese Unterscheidung hat sich als richtig erwiesen.

Der nächste Schritt war, zu zeigen, dass die Zunahme der molekularen Leitungsfähigkeit verdünnter Lösungen von dieser selben Trennung abhing, und dass die getrennten Moleküle allein an der Uebertragung des elektrischen Stromes teilnahmen. Arrhenius schloss, dass die abgetrennten Moleküle die »Ionen« bildeten, von denen Faraday nachgewiesen hatte, dass diese den Strom leiten; er schloss ferner, dass jede Trennung ein Kathion erzeugte, welches den positiven elektrischen Strom und ein Anion, welches den negativen Strom in entgegengesetzter Richtung leitete; dass diese allein an der elektrischen Uebertragung thätig waren; dass, wenn eine Substanz gänzlich untrennbar war, diese ein Nichtleiter wäre, und endlich dass ihre Leitfahigkeit der Anzahl der vorhandenen Ionen direkt proportional war.

Diese Ansicht wurde zuerst stark bestritten. Man vermutete im Widerspruch dazu, dass solche stark gebundenen Substanzen wie z. B. Chlorkalium, in gelöster

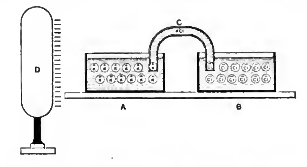


Fig. 13. Ostwalds Apparat zur Darstellung der elektrolytischen Dissoziation.

Form nicht in Kalium- und Chlor-Ionen gespalten werden könnten, und dass das Kalium das Wasser zersetzen würde. Aber die Antwort war: »Was geschieht, wenn es dennoch der Fall ist? Die einzige Wirkung würde sein, dass HCl und HKO erzeugt würde; diese würden sich wieder in H u. Cl u. K u. HO spalten und das Kalium- und Chlor-Ion würden wie vorher noch bestehen.« Prof. Ostwald von der Universität Leipzig vermutete ebenfalls, dass die Ionen eine allotrope Modifikation wären, die sich von den gewöhnlichen Elementen darin unterschieden, dass das Kathion eine positive, das Anion eine gleiche negative elektrische Ladung besass; und dass, wenn diese elektrischen Ladungen an die Elektroden abgegeben wurden, die Ionen sich in die gewöhnliche Elementenform umwandelten.

Ostwald war der erste, welcher diese neuen Ansichten verteidigte, und die durch die Theorie nun erreichte Lage verdankt viel seinem bemerkenswerten Genie für umfassende, ausführende und auslegende experimentelle Arbeit. Im Verein mit seinen Schülern, welche durch sein Beispiel angeregt wurden, hatte er eine grosse Arbeit vollendet, welche viele schwierige Punkte, ebenso schnell wie sie entstanden, aufklärte.

Fig. 13 stellt einen geistreichen Versuch des Professors Ostwald dar, um die neue Theorie klarzulegen. Zwei Gefässe, A und B, die mit einer Lösung von KCl gefüllt sind, sind elektrisch durch die in dem Siphon C enthaltene Flüssigkeitssäule mit einander verbunden. Wenn die Theorie richtig ist, wird ein grosser isolierter Konduktor D, der mit negativer Elektrizität ge-

laden ist und in die Nähe des Gefässes A gebracht wird, durch Induktion auf die in A und B befindlichen Ionen einwirken. Die elektro-positiven Kalium-Kathionen werden durch C hindurchwandern und sich in A sammeln, da sie durch die negative Elektrizität des Konduktors D angezogen werden. Zu gleicher Zeit werden sich die elektronegativen Chlor-Ionen, welche durch die negative Ladung auf D abgestossen werden, sich in B sammeln.

Wenn man C fortnimmt, so dass A und B elektrisch von einander getrennt sind, und D ebenfalls entfernt, wird das Gefäss A ein Uebermass an elektro-positiv geladenen Kalium-Ionen und das Gefäss ein Uebermass an elektro-negativ geladenen Chlor-Ionen enthalten. So lange wie die Gefässe miteinander oder mit der Erde in Verbindung stehen, werden sie induktiv im Gleichgewicht sein, und es wird keine Reaktion zwischen ihnen erfolgen. Werden die Gefässe durch einen Platindraht mit einander verbunden, so geben die Kalium-Ionen ihre positive Ladung an das in A eingetauchte Ende ab (wobei Wasserstoff durch die Reaktion des Kaliums auf das Wasser frei wird, sobald die Ionen ihre elektrische Ladung abgegeben haben); desgleichen geben die Chlor-Ionen ihre negative Elektrizität an das in B eingetauchte Ende ab (wobei gewöhnliches Chlorgas am Ende des Drahtes frei wird).

Das obige Experiment ist wegen der ungeheuren Elektrizitätsmenge (96,540 Coulomb), welches für jedes Gramm-Molekül erforderlich ist, schwer auszuführen; Ostwald und Nernst zeigten aber in einer modifizierten Form derselben und bei Anwendung einer Capillar-Quecksilber-Kathode die Richtigkeit dieser Ansichten durch Spuren von Wasserstoff, der unter dem Mikroskop deutlich sichtbar war.

Wechselnde Gefrier- und Siede-Punkte. Eine andere wichtige Bestätigung der Ideen Arrhenius' erfolgten auf einem anderen ganz verschiedenen Gebiete. Man wusste schon lange, dass der Siedepunkt einer wässrigen Lösung stieg und ihr Gefrierpunkt sich erniedrigte im Verhaltnis zu ihrer molekularen Konzentration; und diese Methode war sogar in zweifelhaften Fällen zur Bestimmung der Molekulargewichte angewendet worden. Aber hiervon machten verdünnte Lösungen wieder eine Ausnahme, da sie, entgegen der Regel übermässige Veränderungen in Bezug auf ihre molekulare Konzentration zeigten. Als aber das Verhalten verdünnter Lösungen vermittels der neuen Theorie untersucht wurde, fand man, dass die Annahme einer Vermehrung der Anzahl der anwesenden Moleküle durch Trennung auch in diesen Fällen die scheinbare Anomalie erklärte, d. h. wenn das Steigen des Siedepunktes und das Fallen des Gefrierpunktes durch die totale molekulare Konzentration ausgedrückt wurde (welche für die Vermehrung der Anzahl der Moleküle durch Trennung zulässig ist, da sie durch die Methode der elektrischen Leitungsfähigkeit bestimmt ist), stimmten die beobachteten Thatsachen mit der Regel überein.

Neutralisations-Wärme. Ein anderer Beweis zu Gunsten der Trennungs-Hypothese wurde durch die bemerkenswerte Thatsache geliefert, dass die Neutralisationswärme eines Gramm-Moleküls aller verdünnten Säuren dieselbe ist. Wenn starke Lösungen von Säuren mit starken Lösungen von mehreren Alkalien neutralisiert werden, ist gewöhnlich die Wärme der Reaktion pro Gramm-Molekül ganz verschieden; wenn aber verdünnte Lösungen angewandt werden, ist die Wärme der Neutralisation pro Gramm-Molekül für alle elektrolytischen Salze dieselbe.

Diese Thatsache, welche in Bezug auf die gewöhnlichen Ansichten der chemischen Affinitäten unerklärlich ist, ist eine natürliche Folge der Dissociations-Theorie. Die Kombinations-Wärme in allen diesen Fällen ist praktisch gleich derjenigen, welche durch die Bildung eines Gramm-Moleküls Wasser entsteht, d. h. durch die Vereinigung des Atoms H der Säure mit dem Molekül OH des Alkalis. Die im Wasser vorhandenen O und OH-Ionen sind in unendlichem Ueberschuss vorhanden. Wenn daher 2 Lösungen, welche beide Ionen in gleicher Menge enthalten, mit einander in Berührung gebracht werden, so vereinigen sie sich und die erzeugte Wärme resultiert aus ihrer Vereinigung. Bei der Vereinigung des sauren und alkalischen Radikals entsteht keine Wärme, weil sie vor der Neutralisation in zwei Ionen getrennt waren und nachher in demselben Zustande verbleiben.

Daher musste die Wärme, da sie allein aus der Reaktion $H_2 + O = H_2O$ entsteht, für alle verdünnten Lösungen von Säuren und Alkalien dieselbe sein.

Lösungs-Druck. Professor Nernst, an der Universität Göttingen, unternahm den nächsten grossen Schritt zur Aufklärung der Anomalien in den elektro-chemischen Reihen. Er untersuchte sehr sorgfältig die sogenannten »Konzentrationszellen«. Die

Konzentrationszelle, enthält zwei Elektroden aus demselben Metall, welche in eine Lösung desselben Salzes des Metalles eintauchen, aus welchem ihre Elektroden bestehen; der einzige Unterschied zwischen den Lösungen besteht darin, dass die eine eine grössere Konzentration besitzt als die andere. Wenn eine solche Zelle wie ein Daniell-Element angeordnet ist (ausgenommen, dass beide Elektroden aus Silber bestehen, von denen eine in eine normale, die andere in eine deci-normale Lösung von Silbernitrat eintaucht) und die Elektroden mit einander verbunden sind, so entsteht ein elektrischer Strom. In der in die verdünnte Nitrat-Lösung eintauchende Elektrode wird ein Aequivalent Silber gelöst, und zu gleicher Zeit auf der in die konzentrierte Lösung tauchenden Elektrode ein Aequivalent Silber niedergeschlagen. Der positive Strom fliesst von der Elektrode in der verdünnten Lösung nach jener in der starken Lösung.

Es wird daher ein elektrischer Strom von zwei aus demselben Metall bestehenden Elektroden erzeugt, welche in dasselbe Metallsalz eintauchen. Es sind also augenscheinlich zwei verschiedene Metalle oder sogar die Salze zweier verschiedener Metalle nicbt notwendig, um ein galvanisches Paar zu erzeugen. Aber woher rührt in diesem Falle die elektromotorische Kraft?

Ein Versuch, diese Frage zu beantworten, führte Nernst zu der berühmten Hyphotbese, welche allgemein seinen Namen trägt und die moderne Theorie der elektromotoriscben Kraft vervollstandigt. Sie besagt kurz gefasst, dass jedes Metall für eine gegebene Temperatur eine gewisse bestimmte »Lösungsspannung«, wie er dieselbe zuerst nannte, oder »Lösungsdruck« besitzt, wie sie von Ostwald bezeichnet wurde. In Uebereinstimmung mit der Nerust'schen Idee besitzt jedes Metall, welches in eine Lösung taucht, welche keine feinverteilten Ionen enthält, bei einer gegebenen Temperatur einen gewissen »Lösungsdruck«, mit dem seine Partikel bestrebt sind, in gelösten Zustand überzugehen und den ionischen anzunehmen. Dabei nimmt jedes aus dem zurückbleibenden Metall eine Ladung von positiver Elektrizität an, welche der Lösung mitgeteilt wird. Gleichzeitig empfängt das zurückbleibende Metall dieselbe Ladung negativer Elektrizität. Dies verursacht die Bildung von positiv-elektrisch geladenen Partikeln auf der Oberfläche des Metalls und der Prozess geht weiter, bis die Anziehung der positiv-elektrischen Ionen auf das negative Metall gerade den Lösungsdruck des Metalls ausgleicht. Aus den ungeheuren elektrischen Ladungen der Atome (96,540 Coulomb pro Gramm-Molekül) folgt, dass nur unwägbare Spuren des Metalls sich zu lösen brauchen, um dieses Gleichgewicht hervorzurufen, welches bestehen bleibt, wenn nicht dem negativ-elektrischen Metall eine Ladung positiver Elektrizität mitgeteilt wird. Wenn dies geschiebt, z. B. wenn der Strom einer galvanischen Batterie geschlossen ist, so gebt die Bildung der Ionen und die Losung des Metalls beständig vor sich. Andererseits, wenn ein Metall in eine Lösung taucht, welche scbon ihre eigenen Ionen enthält, üben diese sofort einen osmotischen Druck aus, der dem Lösungsdruck entgegengesetzt ist. Es sind daher in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung drei Fälle möglich:

1. Der osmotische Druck der schon in der Lösung vorhandenen Ionen kann geringer sein als der Lösungsdruck des Metalls. Dieser Fall ist dem oben beschriebenen ähnlich, aber der Druckunterscbied wird geringer sein, als wenn ursprünglich keine Ionen in der Lösung vorhanden sind.

2. Der osmotische Druck der in der Lösung befindlichen Ionen ist genau so gross wie der Lösungsdruck und eine Differenz des elektrischen Druckes resultiert zwischen dem Metall und der Lösung nicht. In diesem Falle bleibt das Metall in Bezug auf die Lösung indifferent.

3. Der osmotische Druck der in der Lösung vorhandenen Ionen ist grösser als der Lösungsdruck des Metalls. In diesem Falle streben die Ionen in der Lösung, sich an der Oberfläche des Metalles abzusetzen, und teilen gleichzeitig ihre positiv-elektrische Ladung dem Metall mit, welches dadurch positiv-elektriscb wird, während die Lösung, welche eine gleiche Anzahl positiver und negativer Ionen enthält, negativ-elektrisch wird. Dieses erzeugt bald eine Doppellage elektrisch-positiver Ionen, welche einen Gleichgewichtszustand erzeugen, wenn nicht ein ununterbrochener Strom negativer Elektrizität dem positiv-elektrischen Metall mitgeteilt wird (durch Schliessung des Stromkreises einer galvanischen Batterie), wenn die Fällung der Ionen beständig fortschreitet. Das Gleichgewicht der Doppellage wird (aus demselben Grunde wie vorher) durch den Niederschlag unwägbarer Spuren von Ionen bervorgerufen.

Nach dieser Ansicht ist die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes gerade so gross wie die Differenz des Druckes zwischen den Metallen, welche den ionischen Zustand, und den Ionen, welche den metal-

lischen Zustand anzunehmen bestrebt sind, ebenso wie die Kraft einer Dampfmaschine oder einer Maschine mit komprimierter Luft sich ergiebt aus den Unterschieden zwischen den Dampf- oder Luftdrucken, welche auf jeder Seite des Kolbens zur Wirkung gelangen.

Nernst wandte daher die thermodynamischen Gesetze, welche für Gase bereits durchgearbeitet waren, auf dieses Problem an, und zwar mit den bemerkenswertesten Resultaten. Es ist unmöglich, hier auf alle Feinheiten dieses Gegenstandes einzugehen; aber der folgende gedrängte Bericht wird eine Idee des Gedankenganges geben.

Ausgehend von dem bekannten Gas-Gesetze

$$1. \qquad pv = RT$$

(es bedeuten p und P die Drucke in Grammen pro Quadratcentimeter, V und v die entsprechenden 1 Gramm-Molekül enthaltenden Volumina in Kubikcentimetern, T die absolute Temperatur = 273 + t° Celsius und R die Gaskonstante = 1,96 Kal.), kann man leicht die Maximalleistung der Arbeit A in Gramm-Centimenter bestimmen, welche von einem vollkommenen Gase verrichtet wird, das bei einer konstanten Temperatur von einem Volumen v bis zu einem grösseren Volumen V expandiert und dessen Druck gleichzeitig von P auf p fällt. Es ist

$$2. \qquad A = \int_p^P v\,dp.$$

Aus 1. folgt

$$v = \frac{RT}{p};$$

daher

$$3. \qquad A = RT \int_p^P \frac{dp}{p};$$

durch Integration erhält man also:

$$4. \qquad A = RT + \log.\ \text{nat.}\ \frac{P}{p}.$$

Wenn man nun das Gas-Gesetz auf die Diffusion der Ionen aus der Elektrode in die Lösung anwendet, wenn P den »Lösungsdruck« und p den »osmotischen Druck« der Ionen des gelösten Metalls darstellt und man ferner annimmt, dass Arbeit nur geleistet wird, wenn der Druck P auf den kleineren osmotischen Druck p fällt und nicht von einem Lösungsdruck P in einen gleichen osmotischen Druck P übergeht, so folgt, dass Gleichung 4. auch auf diesen Fall direkt angewendet werden kann.

Man kann aber auch das Maximum der Arbeit in elektrischen Einheiten ausdrücken. Wenn man annimmt, dass ein »Gramm-Aequivalent« eines einwertigen Elementes eine elektrische Einheitsladung von l = 96,54 Coulomb besitzt, und wenn man mit π die Potentialdifferenz in Volt zwischen dem Metall und der Lösung bezeichnet, so kann man auch die geleistete Arbeit durch das Produkt πl darstellen. Man hat daher:

$$5. \qquad \pi l = RT \log.\ \text{nat.}\ \frac{P}{p},$$

oder wenn man zur bequemeren Gestaltung der Rechnung den natürlichen Logarithmus in den gewöhnlichen umformt, erhält man:

$$6. \qquad \pi l = \frac{RT}{0{,}4343} \log.\ \frac{P}{p}$$

oder

$$7. \qquad \pi = \frac{RT}{l \times 0{,}4343} \log.\ \frac{P}{p}.$$

Nun ist R = 1,96 Colorien oder in elektrischen Einheiten R = 1,96 × 4,24; l = 96,540 Coulomb für gewöhnliche Temperaturen, t = 17° C. oder T = 273 + 17 = 290° C. Setzt man diese Werte ein, so erhält man:

$$8. \qquad \pi = \frac{1{,}96 \times 4{,}24 \times 290}{96{,}540 \times 0{,}4343} \log.\ \frac{P}{p} = 0{,}0575 \log.\ \frac{P}{p}\ \text{Volt.}$$

Für Ionen, welche eine Wertigkeit n > 1 haben, wird jedes Gramm-Molekül n × l oder n × 96,540 elektrische Einheiten erfordern. Wird dieser Wert in die Formeln 5 bis 8 an Stelle von l eingesetzt, so hat man die allgemeine Formel:

$$9. \qquad \pi = \frac{0{,}0575}{n} \log.\ \frac{P}{p}\ \text{Volt.}$$

Diese Gleichung ist natürlich nur giltig für t = 17°.

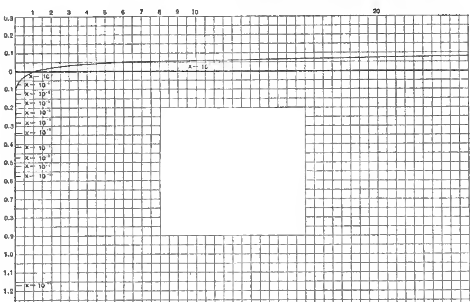
Ich habe diese Kurve in Figur 14 gezeichnet und ist für jedes Metall giltig, bei dem das Verhältnis $\frac{P}{p}$ dasselbe ist. Wenn man die Verhältnisse $\frac{P}{p}$ studiert, so sieht man, dass, wenn P > p ist, π stets einen positiven Wert hat; d. h. die Flüssigkeit ist positiv-elektrisch durch die Ionen, welche in die Lösung übergehen; die zurückbleibende Metallmasse ist infolgedessen negativ-elektrisch. Ferner folgt: wenn $p = 0$, $\frac{P}{p} = \infty$, daher $\log.\ \frac{P}{p}$ und π ebenfalls $= \infty$.

Tabelle der Werte für Nernst's Kurve der elektromotorischen Kraft.

X	Y		X	Y	
0	∞	Volt	10^0	0	Volt
10^{40}	— 2,32	„	10^1	+ 0,058	„
10^{-20}	— 1,16	„	10^2	+ 0,116	„
10^{-10}	— 0,580	„	10^3	+ 0,174	„
10^{-9}	— 0,522	„	10^4	+ 0,232	„
10^{-8}	— 0,464	„	10^5	+ 0,290	„
10^{-7}	— 0,406	„	10^6	+ 0,348	„
10^{-6}	— 0,348	„	10^7	+ 0,406	„
10^{-5}	— 0,290	„	10^8	+ 0,464	„
10^{-4}	— 0,232	„	10^9	+ 0,522	„
10^{-3}	— 0,174	„	10^{10}	+ 0,580	„
10^{-2}	— 0,116	„	10^{20}	+ 1,160	„
10^{-1}	— 0,058	„	10^{40}	+ 2,320	„

$$X = \frac{P}{p}$$

Dies kann man natürlich so deuten, dass ein Metall, welches mit einer Lösung zusammengebracbt wird, das keine seiner Ionen enthält, in Bezug auf jene Lösung ein unendliches Potential hat; dies könnte jedoch nur für eine unendliche Periode dauern, nach welcher die Flüssigkeit mit den Ionen des Metalls durchsetzt sein würde. Der Versucb zeigt, dass kein Metall ein unendliches Potential in irgend einer bekannten Lösung besitzt. Es folgt daher, dass Spuren der Ionen aller Metalle in allen Lösungen vorhanden sein müssen, selbst wenn sie durch eine andere chemische oder physische Prüfung nicht erkennbar sein können. Dieselbe mathematische Schwierigkeit besteht in Bezug auf die Erzeugung eines vollkommenen Vakuums, und man könnte einen ähnlichen



Fik. 14. **Nernsts** Kurve der elektromotorischen Kraft.

$$\pi = y = 0{,}058 \log \frac{P}{p} = 0{,}050 \log \times \text{ Volt.}$$

Schluss ziehen, dass ein vollkommenes Vakuum physikalisch unmöglich ist.

Wenn $P = p$, so ist $\frac{P}{p} = 1$ und $\log. \frac{P}{p} = 0$. In diesem Falle ist das Potential $= 0$ und keine Neigung vorhanden, weder das Metall aufzulösen, noch dasselbe niederzuschlagen.

Wenn $P < p$ ist, ist $\log. \frac{P}{p}$ negativ und die Lösung negativ-elektrisch durch die positiven Ionen, welche mit ihren positiven Ladungen auf dem Metall niedergeschlagen

werden, das positiv-elektrisch wird. Wenn p unendlich wird, wird $\log. \frac{P}{p} - \infty$. Thatsächlich werden diese Werte niemals erreicht, aus dem einfachen Grunde, weil p, da dieses von der Anzahl der Ionen in der Volumen-Einheit abhängt, niemals einen Maximalwert für sehr mässig verdünnte Lösungen erreicht, wenn die Dissoziation der Flüssigkeit nahezu vollkommen ist; und demnach wird der Wert von p durch zunehmende Verdünnung eher reduziert als vergrössert.

Nach dieser Ansicht hängt die elektromotorische Kraft der Metalle in ihren Lösungen bei einer gegebenen Temperatur ab

1. von dem jedem Metall eigentümlichen »Lösungsdruck«,
2. von der Anzahl der in der Lösung vorhandenen Ionen des bestimmten Metalls, welches in dieselbe eingetaucht ist.

Wenn der jedem Metall eigentümliche Lösungsdruck genau bekannt wäre, könnte man eine absolute elektromotorische Reihe für Metalle niederschreiben.

Le Blanc schlägt auf Grund der Arbeit von Neumann und unter der Annahme, dass der osmotische Druck einer total getrennten normalen Flüssigkeit (welche im getrennten Zustande ein Gramm-Molekül enthält) gleich 22 Atmosphären beträgt, folgende Reihe vor:

Elektromotorische Reihe von Metallen in Lösungen.
(Wert von P bei 17° C.)

	Atmosphären
Zink	$9{,}9 \times 10^{18}$,
Cadmium . .	$2{,}7 \times 10^{6}$,
Thallium . .	$7{,}7 \times 10^{2}$,
Eisen . . .	$1{,}2 \times 10^{4}$,
Kobalt . . .	$1{,}9 \times 10^{0}$,
Nickel . . .	$1{,}3 \times 10^{0}$,
Blei	$1{,}1 \times 10^{-3}$,
Wasserstoff .	$9{,}9 \times 10^{-4}$,
Kupfer . . .	$4{,}8 \times 10^{-20}$,
Quecksilber .	$1{,}1 \times 10^{-16}$,
Silber . . .	$2{,}3 \times 10^{-17}$,
Palladium . .	$1{,}5 \times 10^{-36}$.

Die wirkliche Erklärung der scheinbaren Anomalieen in den elektromotorischen Reihen fand man in der wechselnden Anzahl der in der Lösung vorhandenen Ionen. Nach dieser Theorie müsste die Lage der Metalle in den Reihen in den verschiedenen Lösungen variieren in Uebereinstimmung mit den Ionen des gegebenen Metalls, das in der gegebenen Lösung vorkommen kann.

(Fortsetzung folgt.)

SCHALTER FÜR AKKUMULATOREN.

Von *Leonhard Joseph.*

In der Elektrotechn. Zeitschrift Wien No. 18 p. 505—506, 14. Okt. 1900, ist ein Schalter beschrieben, welcher bestimmt ist, derart an Akkumulatorenanlagen angebracht zu werden, dass die Batterien in drei annähernd gleiche Gruppen verteilt, entweder zu zweien, oder sogar zu dreien in Reihen geschaltet, von der städtischen Hauptleitung aus geladen werden können.

Obwohl ich dem Herrn A. Löwit die Ehre zuerkenne, ein vorzügliches System geschafft zu haben, ist sein Schalter etwas zu kompliziert und nicht billig herstellbar. Im Gegensatze hierzu würde ich empfehlen, folgenden von mir erfundenen, aber nicht geschützten und jedem frei zustehenden Schalter in Anwendung zu bringen. Herr Löwit hat an seinem Schalter 1. Kontaktstücke von fünferlei Längen. Dies ist an und für sich umständlich, und wird diese Umständlichkeit dadurch erhöht, dass 2. diese Kontaktstücke an zwei konzentrische Kreise angeordnet sind. Hierdurch verliert der Arbeiter viel Zeit, indem der Arbeiter zwei Kreise anstatt einen auszuzirkeln hat; auch ist es jedem Fabrikanten wohl bekannt, dass Drahtverbindungen im Innern des Schalters viel zeitraubender anzubringen sind als diejenigen an der Peripherie desselben.

Auch haben meine Kontaktstücke ein geringeres Gesamtgewicht, welches bei der Massenfabrikation von nicht zu unterschätzendem Wert ist. Die durch mich hier angedeuteten Vereinfachungen sind in meinem Schalter zu finden, und geben die vier punktierten Linien 1, 2, 3 und 4 der

Fig. 15 (welche schematisch dargestellt) die vier Stellungen des Apparates an.

Die drei Kontaktbügel *A*, *B*, *C* (Detailzeichnung des Bügels in Fig. 2) schleifen so ladet man die Batteriegruppen II und I, wenn auf der Stellung 2 die Batterie III und II in der dritten Stellung III und I und in der vierten III, II und I.

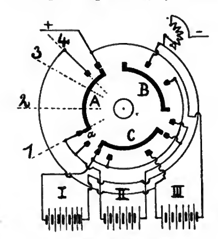


Fig. 15. Schema des Akkumulatorenschalters.

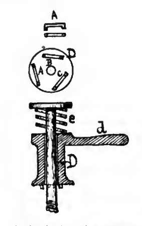


Fig. 16. Details des Akkumulatorenschalters.

oder drücken mittelst einer Feder *e* Fig. 16 auf elf Kontaktstücke von gleicher Grösse, die auf einen einzelnen Kreis verteilt sind, derart, dass alle Kuppelungen am Umfange gemacht werden können. Ist das Ende *a* des Bügels *A* auf der punktierten Stellung 1,

Fig. 15 und 16 deuten im Allgemeinen die Anbringung der Bügel an, sind aber keine Grundbedingung des Schaltersystems.

Hoffentlich habe ich mit diesem Gratisvorschlag der Praxis um eine Kleinigkeit gedient.

ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG DES PHOSPHORS.

Dr. F. J. Machalske hat jüngst im Laboratorium zu Long Island, N. Y., Versuche angestellt, Phosphor elektrolytisch darzustellen. Die Resultate dieser Versuche sind so befriedigend ausgefallen, dass sich eine Gesellschaft unter dem Namen Anglo-American Chemical Company gebildet hat, welche gelben und roten Phosphor für Handelszwecke darstellen will. Das System beruht auf folgenden Grundlagen:

Das Rohmaterial besteht aus dem gewöhnlichen Phosphorerze, das meistens als Ausgangspunkt der Prozesse angewandt wird. Augenblicklich sind zwei elektrische Schmelzöfen im Gebrauch, wie Fig. 17—20 darstellen. Die Fig. 18—20 stellen den Ofen im Schnitt dar. Jeder Ofen hat eine Kammer von 12—18 Zoll Bodenfläche, deren Boden und Seitenwände aus Kohle bestehen, die mit kalzinierter Magnesia bekleidet ist. Die Aussenwand besteht aus feuerfestem Thon und roten Backsteinen. Jeder Ofen ist zur Füllung mit dem Phosphat oben mit einer Oeffnung versehen und mit einer Oeffnung zur Anbringung einer Elektrode von 8 Fuss Länge und 4 Zoll Durchmesser. Man sagt, dass, nachdem der Strom nach 5 Minuten eine Temperatur von 7000° F. erzeugt hat, 150 Pfd. (lbs) Phosphaterz innerhalb 15 Min. reduziert werden. Die freiwerdenden Phosphor-Dampfe werden unter Wasser kondensiert

und die zurückbleibenden Schlacken abgelassen, wie dies aus Fig. 17 ersichtlich ist. Der Prozess geht ununterbrochen vor sich.

In Fig. 21 sieht man im Hintergrunde einen doppelten elektrischen Ofen mit seinen Fülltrichtern und Kohlenelektroden.

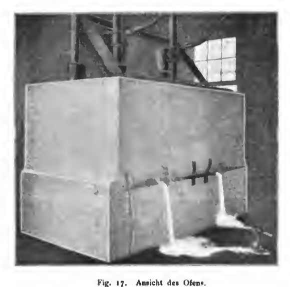


Fig. 17. Ansicht des Ofens.

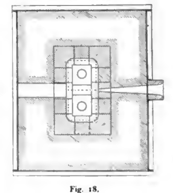


Fig. 18.

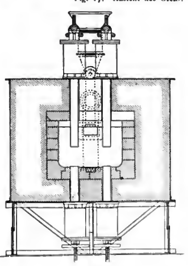


Fig. 19.

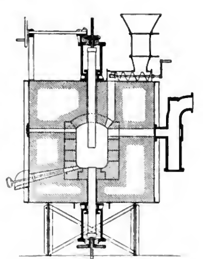


Fig. 20.

Details des elektr. Ofens zur Gewinnung des Phosphors.

Fig. 22 stellt die beiden grossen Wagner'schen Transformationsapparate dar, welche bei jeder Reduktionsanlage angewandt werden.

Jeder dieser Apparate besitzt 2000 Ampère Leistungsvermögen. Der für die Anlage nötige Strom wird von den Elektrizitäts-Werken von New-York und der Queens Electric and Power Company auf Long Island geliefert. Der Preis pro Pfund

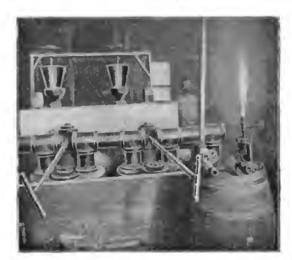


Fig. 21. Ofen mit Elektrode, Fülltrichter und Kondensatoren.

gelben Phosphors soll nach dieser Methode 7 Cent betragen, und die Kosten der elektrischen Kraft pro Stunde und Pferdekraft 3 Cent.



Fig. 22. Transformatoren zur Phosphorgewinnung.

Dr. Machalske glaubt mit Hilfe der elektrischen Oefen eine neue Metallverbindung hergestellt zu haben, welche das Aussehen des Silbers hat und weder von

Schwefel- noch von Chlorwasserstoffsäure angegriffen wird, wohl aber ein wenig von konzentrierter Salpetersäure. Diese Metallverbindung hat ein spezifisches Gewicht von 10,02 und ist bei gewöhnlichen Temperaturen ein guter Leiter der Elektrizität, jedoch ein Nichtleiter bei Temperaturen von 100° und darüber. Ferner will er auch durch seine Versuche gefunden haben, dass durch den elektrischen Ofen im Verein mit einem eigens dazu konstruierten Kondensier-Apparat Kohlen-Chloride und besonders Kohlen-Tetrachloride durch Erhitzung eines Gemisches von gewöhnlichem Salz, Kohle und Sand im elektrischen Ofen hergestellt werden können.

ÜBER EIN DIAGRAMM DER ERNIEDRIGUNG DER GEFRIERPUNKTE FÜR ELEKTROLYTE.

Von Prof. *J. G. Mac Gregor.* (Schluss.)

Zur Deutung der Kurven muss man nicht allein beachten, was oben über die wahrscheinliche Genauigkeit der Ionisationskoeffizienten gesagt worden, sondern man muss auch die Tendenz der von den verschiedenen Beobachtern erhaltenen Kurven in Betracht ziehen, welche bei starker Verdünnung in Richtungen verlaufen, welche den Beobachtern eigentümlich sind, und zwar nach links oder rechts von dem Verlaufe derselben bei mässiger Verdünnung. So laufen die Kurven von Abegg (siehe NaCl, KCl, K_2SO_4) und die von Jones (siehe NaCl, KCl, NH_4Cl, HCl) nach rechts ab. Dasselbe ist bei den Kurven von Arrhenius sehr deutlich zu bemerken. Die Kurven von Raoult laufen ebenfalls nach rechts ab (siehe NaCl; die K_2SO_4-Kurve ist nicht gezeichnet, verlauft aber ebenso; seine Beobachtung für KCl bei grösster Verdünnung betrachtet er selbst als zufällig gelungen). Dagegen verlaufen die Kurven von Loomis (siehe HCl, KNO_3, NH_4Cl, $BaCl_2$) nach links. Dasselbe ist der Fall bei den Kurven von Ponsot und wahrscheinlich auch von Wildermann (nicht gezeichnet), und ich schliesse aus Ponsot's Diagramm, das nach den Beobachtungen von Pickering gezeichnet ist, welche mir nicht zugänglich sind, — dass Pickerings Kurven ebenfalls nach links abweichen. Die Kurven von Archibald und Barnes zeigen weniger das Bestreben zu divergieren als diejenigen der andern Beobachter. Denn in mehreren Fällen, welche weiter unten bezeichnet sind, divergieren die Kurven innerhalb ihrer Verdünnungsgrenze. Die Thatsache jedoch, dass ihre Kurven gewöhnlich mit den Loomis'schen übereinstimmen, würde zu der Vermutung Veranlassung geben, dass sie das Bestreben haben, nach links abzuweichen.

Die Divergenz zeigt sich, wie aus dem Diagramm zu ersehen, am meisten bei sehr dissociierten Elektrolyten (NaCl, HCl etc.), in welchen bei starker Verdünnung das Verhältnis der Zunahme der Ionisation zur Verdünnung klein ist; daher sind die Kurven in einen kleinen Raum zusammengedrängt. Die Divergenz ist aber auch bei den K_2SO_4-Kurven (hauptsächlich Abegg's), und bei den $BaCl_2$-Kurven (einschliesslich der nicht gezeichneten Ponsot-Kurven) vorhanden. Und obgleich bei $MgSO_4$ und H_3PO_4, deren Ionisation sich mit der Verdünnung stark vermehrt, die einzelne Kurve nicht divergiert, so sind die relativen Lagen der beiden Kurven derart, wie man erwarten könnte, wenn sie übermässig abweichen, und zwar diejenige von Jones nach rechts und die Loomis'sche nach links.

Diese Tendenz ist sofort erklärlich, wenn man betrachtet, dass bei der gezeichneten äquivalenten Erniedrigung die Beobachtungsfehler sich um so mehr bemerkbar machen, je grösser die Verdünnung wird. Da der charakteristische Fehler der Methode irgend eines Beobachters zur Messung der totalen Erniedrigung positiv oder negativ ist, so werden daher seine Kurven der äquivalenten Erniedrigung bei starker Verdünnung nach rechts oder links von deren wirklichem Verlaufe abweichen. Und sie müssen divergieren, selbst wenn der Irrtum sehr klein ist.

Die Kurven der äquivalenten Erniedrigung von einzelnen Beobachtern müssen daher bei hohen Verdünnungen mit Argwohn betrachtet werden; und da ja ein einzelner nie sicher sein kann, dass die Fehler der verschiedenen Methoden selbst nur annähernd

einander neutralisieren, so sind bei hohen Verdunnungen die mittleren Kurven nicht viel mehr glaubwürdiger als ihre Komponenten.

Es ist daher viel sicherer, Schlüsse in Bezug auf Erniedrigungskonstante auf Kurven für massige Verdünnung zu gründen, obgleich diese Schlüsse nicht so genau sein können, wie man wünschte.

Diskussion der Kurven.

Elektrolyten wie NaCl, HNO_3, KOH, haben ein Aequivalent in einem einzigen Molekül und zwei Ionen. Wenn sie daher in der Lösung in einzelnen Molekülen beständen, würden ihre Kurven normale 1—2-Kurven sein. Wenn die Moleküle jedoch alle doppelt oder dreifach wären, würden die Kurven 2—4 oder 3—6-Kurven sein, vorausgesetzt, dass die Association keine Veränderung in der Art der Ionisation hervorruft. Wenn dies jedoch der Fall ist, so können sie dementsprechend 2—2, oder 3—4, 3—3, 3—2-Kurven sein, gemass der Veränderung, der sie unterworfen sind. Wenn die Molekule bei äusserster Verdünnung einzeln sind, würden die Kurven als 1—2-Kurven anfangen und die angenäherte Transformation erleiden.

Der Elektrolyt, für den wir die vollkommensten und glaubwürdigsten Daten besitzen, ist KCl. Die LB—B-Kurve basiert auf zwei Reihen von Beobachtungen, welche sehr nahe übereinstimmen, und auf einer Methode, welche weniger Divergenz ergiebt als die andere.

Die Jones'sche Kurve läuft etwas nach rechts ab; Abegg's Kurve etwas nach links. Diejenige von Raoult sowohl als die von Wildermann schneiden sie jedoch, da die letzteren etwas steiler (erstere etwas weniger steil) verlaufen. Ponsot's Kurve coïncidiert mit dem unteren Teile, divergiert aber im oberen nach links. Der Form nach ist die Kurve wahrscheinlich glaubwurdig. Da sie jedoch mit Barnes'schen Koeffizienten gezeichnet ist, so kann sie zu hoch oder zu niedrig sein. Die R—W und J—W-Kurven sind nicht jener Ungenauigkeit unterworfen, aber bei den Verdünnungen, welchen ihre unteren und genaueren Teile entsprechen, können sie bedeutend nach rechts abweichen. Wenn die LB—B-Kurve sich über 2,5 % erhebt, wie es sich als notwendig ergiebt durch einen Vergleich der Whetham- und Barnes-Koeffizienten, so kommt sie links von der R—W- und J—W-Kurve, der gewöhnlichen relativen Lage der Kurven dieser Beobachter, zu liegen.

Die Kurve von Loomis für Verdünnungen, die etwas stärker sind als jene der LB—B-Kurve, coincidiert, wenn sie mit Whetham's Koeffizienten gezeichnet ist, fast genau mit der Grenzlinie des Einsatzes; die Wildermann'sche Kurve liegt etwas links von derjenigen von Loomis und ist etwas steiler. Beide streben jedoch wie alle andern nach rechts abzuweichen.

Es würde schwierig sein, eine mittlere Kurve mit irgend welcher Genauigkeit zu zeichnen; aber irgend eine solche Kurve würde im mittleren Teile zwischen den Linien 1—2 und 2—4 (1,85) verlaufen und an ihrem oberen Ende etwas mehr nach rechts abweichen; sie würde, wenn die Krümmung sich vermindert, auf einen Punkt zulaufen, der etwas rechts des 1—2 (1.85) Durchschnittes liegt.

Wenn dieser Durchschnittspunkt der Ausgangspunkt der Kurve und wenn keine Association vorhanden wäre, würde die Kurve ganz auf der rechten Seite der 1—2 (1.85) Linie liegen. Wenn bei beendigter Verdünnung genügend Doppelmoleküle mit unveränderter Art der Ionisation vorkommen sollten, so würde die Kurve, nachdem sie zuerst von jener Linie nach rechts abbiegt, ihre Krümmung ändern, auf die Linie zulaufen und sie schneiden, alsdann abwärts laufen und schliesslich sich von der 2—4 Linie entfernen, wie die mittlere Kurve es anscheinend thut.

Da die 2—2-Linie weit nach links liegt, konnte die mittlere Kurve auch beweiskräftig sein bei der Annahme, dass sich eine geringe Anzahl von Doppelmolekülen bildet, welche sich in zwei Ionen auflösen; und eine geringe Bildung solcher Doppelmoleküle würde keine grössere Veränderung der Wanderungszahlen mit Konzentration hervorrufen, als die Beobachtungen ergeben haben.

Wenn der 1—2 (1,86) Durchschnitt als der Ausgangspunkt der Kurve angenommen würde, würde die Mittel-Kurve die 2—4 (1,86) Linie schneiden. Wenn daher Association in Molekülen mit unveränderter Art der Ionisation angenommen würde, würde irgend welche Bildung von dreifachen Molekülen sich kenntlich machen, und wenn man annimmt, dass die associierten Moleküle sich in zwei freie Ionen auflösen, würde eine grössere Ausdehnung solcher Association bemerkbar werden. So müssen bei diesem Ausgangspunkt weniger wahrscheinliche Annahmen in Bezug auf Association gemacht werden, um für die Beobachtungen in Betracht zu kommen.

Wenn der 1—2 (1.84) oder selbst der 1—2 (1,845) Durchschnitt als Anfangspunkt genommen würde, muss die Kurve bedeutend nach links abbiegen, ehe sie ausläuft, wovon jedoch keine der experimentellen Kurven irgend welche Andeutung giebt.

Der wahrscheinlichste Schluss, welchen wir aus den Beobachtungen ziehen können, ist also, dass die konstante Erniedrigung 1,85 beträgt, bei einer Fehlergrenze von 0,1 oder vielleicht 0,05, dass der Elektrolyt einzelne Moleküle bei starker Verdünnung hat, und dass mit aufhörender Verdünnung entweder Doppelmoleküle mit unveränderter Art der Ionisation sich in bedeutender Anzahl bilden, oder Doppelmoleküle in geringerer Zahl, welche sich in zwei Ionen auflösen.

Die Beobachtungen von Loomis und Barnes, auf welche die NaCl (LB—B)-Kurve sich gründet, stimmen also ziemlich überein; aber da die Kurve von Loomis bei etwas stärkeren Verdünnungen etwas nach rechts abbiegt, sollte wahrscheinlich der obere Teil der LB—B-Kurve grössere Krümmung haben. Die Kurve von Jones für mässig verdünnte Lösungen verläuft etwas links von derselben, und bei stärkeren Verdünnungen zweigt sie deutlich nach rechts ab, wie besonders gezeigt worden. Die Kurve von Raoult berührt sie, geht aber nach rechts ab. Diejenige von Arrhenius verläuft bedeutend nach rechts und geht noch weiter nach rechts bei stärkeren Verdünnungen. Ponsot's Kurve ist ein wenig nach links geneigt. Da die LB—B-Kurve mit Barnes' Koeffizienten gezeichnet ist, ist sie wahrscheinlich zu flach. Wenn sie aufsteigen würde um ebenso viel, als für die KCl-Knrve als notwendig gefunden wurde, würde sie längs der 1—2-Linie liegen, oder mit ihrem oberen Ende etwas darüber oder darunter, wie es gezeichnet ist, und würde eine solche Richtung baben, dass sie wahrscheinlich auf einen Punkt zuläuft, der dem 1—2 (1,85)-Durchschnitt näher liegt als entweder dem 1—2 (1,83) oder 1—2 (1,87)-Durchschnitt. So verhindern die mangelhaften Daten in Bezug auf Ionisation, dass ein bestimmterer Schluss gezogen werden kann, als es bei der Association der Fall ist, wenn sie irgendwie geringer ist als bei der KCl-Kurve, und dass die konstante Erniedrigung bei einer Fehlergrenze von vielleicht 0,2 1,85 beträgt.

Die HCl-Kurve ist interessant, da sie ein Minimum der äquivalenten Erniedrigung hat. Die Beobachtungen, auf welche die LB—B-Kurve basiert, stimmen gut überein. Die Kurve von Jones coincidiert fast mit derselben im unteren Teile, geht aber im oberen und bei stärkeren Verdünnungen nach rechts ab, wie besonders gezeigt worden ist. Die Loomis'sche Kurve für stärkere Verdünnungen (ebenfalls getrennt gezeigt) biegt nach links ab, jedoch in weniger markanter Weise. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, liegt der obere Teil der Mittelkurve zwischen den 1—2- und 2—4 (1,85)-Linien und läuft nach einem Punkt, der etwas über dem 1—2 (1,86)-Durchschnitt liegt. Da sie aber mit Barnes-Koeffizienten gezeichnet ist, ist sie vielleicht ein wenig zu flach. Wenn sie 1—2 $^0/_0$ steiler ginge, würde es den Anschein haben, als ob sie auf irgend einen Punkt zwischen dem 1—2- (1,84)- und 1—2 (1,86)-Durchschnitt zuliefe. Die Daten sind natürlich sehr mangelhaft; aber sie sind übereinstimmend bei einer Erniedrigungskonstanten von etwa 1,85, und sie scheinen eine grössere Ausdehnung der Assoziation anzudeuten als bei der KCl-Kurve.

Die L—D- und J—D-Kurven für NH_4Cl stimmen nicht überein, da sie die gewöhnliche relative Lage der Loomis- und Jones-Kurve einnehmen. Eine Mittelkurve, die sich an ihre unteren Teile anlehnt, würde etwas links von der 1—2- (1,85)-Linie liegen und nach einem Punkt gerichtet sein, der bedeutend rechts von dem 1—2 (1,86)-Durchschnitt liegt. Sie könnte so irgend etwas andeuten zwischen einem hohen Wert der Erniedrigungskonstanten, welche von einer sehr bedeutenden Verbindung der Moleküle begleitet ist, und einer Erniedrigungskonstanten von ungefähr 1,85, bei der keine Association in verdünnten Lösungen vorhanden ist, sondern nur eine geringe Zunahme der Association in stärkeren Lösungen.

Die KNO_3-Kurve ist eine auf Loomis und Jones begründete Kurve. Beide gehen über die Grenzen des Einsatzes, die erstere nach links, die letztere nach rechts. Weder diese noch die Kurve für KNO_3 ist genügend zuverlässig, um eine genaue Einsicht zu garantieren, aber beide sind genau übereinstimmend mit dem Werte 1,85 der Erniedrigungskonstanten. Wenn der nach links abbiegende Zweig der KNO_3-Kurve in seinem unteren Teile wirksam wäre, ebenso wie die Lage der Kurve, so könnte die Bildung von dreifachen Molekülen angedeutet werden. Da sie jedoch eine Loomis-Kurve ist, ist sie, da sie als Ganzes zu weit nach links geht, nicht glaubwürdig; ausserdem ist sie mit zweifelhaftem Koeffizienten gezeichnet.

Die KOH-Kurve, die Loomis'sche am Hauptdiagramm und die Jones'sche sind nur brauchbar, um die Schwierigkeiten zu illustrieren, welche die verschiedenen Methoden bereiten, um übereinstimmende

Beobachtungen zu erhalten. Wie gewöhnlich verläuft die Loomis-Kurve nach links und die Jones'sche nach rechts.

Elektrolyte wie $BaCl_2$, H_2SO_4, Na_2CO_3, haben in einem einzigen Molekül zwei Aequivalente, welche sich in drei oder in zwei Ionen auflösen können. Wenn keine Association vorhanden ist, werden sie 2—3 oder 2—2-Kurven ergeben, gemäss der Art der Ionisation. Wenn vollkommene Doppelmoleküle vorhanden sind, werden die Kurven 4—6- oder 4—4-Kurven sein, vorausgesetzt, dass die Verdoppelung keine Veränderung in der Art der Ionisation hervorruft. Andrerseits könnten sie 4—5- 4—3- oder 4—2-Kurven sein. Die entsprechenden Tangenten liegen so weit nach links von den experimentellen Kurven, dass sie nicht in dem Diagramm eingezeichnet werden können. Wenn die Moleküle sich zu dreien vereinigen, werden die Kurven unter der obigen Bedingung 6—9- oder 6—6-Kurven sein.

Sowohl die Loomis- wie die Jones-Kurve für $BaCl_2$ sind in dem Diagramm zu sehen, das mit Whetham's Koeffizienten gezeichnet ist (rohe Werte für die erstere). Ponsot's Kurve stimmt ziemlich genau mit der Loomis'schen überein. Wenn man das Bestreben der Jones'schen und Loomis-schen Kurven, nach rechts und links abzuweichen, betrachtet, kann man aus den Kurven des Diagramms schliessen, dass die wirksame Kurve rechts von der 2—3-Linie abwärts verläuft, indem sie nach rechts von derselben abbiegt, und dass sie die a=1-Linie in einem Punkte schneiden würde, welcher zwischen den 2—3 (1,85)- und 2—3 (1.87)-Durchschnitten, und zwar wahrscheinlich näher an die erstere, liegen würde. Die Kurve ist also, so weit wir urteilen können, eine normale 2—3 (1.85 ± 0,01)-Kurve, welche indessen sehr nahe der 2—3-Linie verläuft. Das Diagramm zeigt daher an, dass $BaCl_2$ in der Lösung in Einzelmolekülen vorhanden ist, welche sich wenigstens meistenteils in drei Ionen auflösen, und dass sie eine konstante Erniedrigung besitzt, die näher an 1,85 als an 1,87 liegt.

Die H_2SO_4 (J—W)-Kurve für starke Verdünnungen, welche eine Jones-Kurve ist, läuft wahrscheinlich zu weit nach rechts, und da sie mit Whetham's Koeffizienten gezeichnet ist, ist sie wahrscheinlich zu hoch. Wildermann's Kurve für starke Verdünnungen läuft parallel zu derselben, aber bedeutend weiter links. Die JLB—B-Kurve für schwächere Verdünnungen fällt fast genau mit der Barnes-Kurve zusammen, desgl. im unteren Teile mit der Jones- und der Loomis-Kurve. Im oberen Teile jedoch weicht Jones' Kurve stark nach rechts und die Loomis'sche stark nach links ab. Wildermann's Kurve liegt im unteren Teile etwas links, divergiert aber im oberen Teile etwas nach rechts. Ponsot's Kurve läuft etwas links davon fast parallel zu derselben und divergiert nach links bei stärkeren Verdünnungen. Die JLB—B-Kurve ist daher in Bezug auf die Form zuverlässig; da sie jedoch mit Barnes' Koeffizienten gezeichnet ist, ist sie wahrscheinlich zu niedrig. Die wirksame Kurve scheint also die 2—3 (1.85)-Linie nicht weit von ihrem Anfangspunkte zu schneiden, biegt auf die 4—6-Linie ab, läuft unter dieser Linie weiter und neigt sich schliesslich derselben wieder zu. Ihr Verlauf ist daher derselbe, als ob sie als eine 2—3-Kurve für k=1,85 oder ungefähr anfinge, ihre Krümmung an irgend einer Stelle änderte und darnach strebte, allmählich entweder in eine Doppelmolekül-Kurve oder in eine 2—2-Kurve oder vielleicht in beide umgeformt zu werden. Das Diagramm würde daher andeuten, dass bei äusserster Verdünnung H_2SO_4 in der Lösung in Einzel-Molekülen vorhanden ist, die sich in drei Ionen auflösen, dass an irgend einer Stelle und in ziemlich deutlicher Weise entweder eine Verdoppelung der Moleküle oder eine teilweise Trennung in zwei Ionen oder vielleicht beides eintritt, dass die Veränderung langsam und beständig sich vermehrt in dem Masse, wie die Verdünnung sich vermindert, und dass bei einer Konzentration von ungefähr 0,6, wenn die Koeffizienten bei dieser Konzentration richtig sind, die Veränderung im Verhältnis zunimmt; dass also die Erniedrigungskonstante ganz richtig ungefähr 1,85 sein kann.

Die K_2SO_4 (LJA—A)-Kurve ist begründet auf eine Reihe von Beobachtungen, welche im Hauptdiagramm gut übereinstimmen. Sie coincidiert fast genau mit der Loomis- und Archibald-Kurve, während die Ponsot-Kurve etwas nach links abwärts läuft. In ihrem unteren Teile coincidiert sie mit der Jones-Kurve, im oberen Teile jedoch läuft die Jones-Kurve, welche für starke Verdünnungen getrennt dargestellt ist, nach rechts ab. Abegg's Kurve für stärkere Verdünnung lauft sogar bedeutender nach rechts, obwohl sie an ihrem unteren Ende weiter nach links liegt. Die Kurve von Arrhenius liegt bedeutend nach rechts und divergiert sehr nach rechts. Die Na_2SO_4 (LA—A)-Kurve coincidiert ebenfalls fast mit der Loomis- und Archibald-Kurve. Die Kurven von Raoult und Arrhenius liegen

beträchtlich rechts und divergieren langsam nach rechts. Derartige Kurven sind, da sie in das mit Archibald's Koeffizienten gezeichnete Diagramm eingetragen sind, wahrscheinlich etwas zu hoch oder zu niedrig, wie es wirklich vorkommen kann.

Die Kurven für starke Verdünnungen sind zu widersprechend, als dass sie in die Diskussion eingeschlossen werden könnten. Die mittleren Kurven für beide Salze haben dieselbe allgemeine Form und laufen, wie gezeichnet, ein wenig unterhalb der 2—3 Linie. Ihre oberen Enden sind so gerichtet, als ob sie auf den 2—3 (1.85) Durchschnitt oder ungefähr dahin hinausliefen. An ihren unteren Teilen wenden sie sich scharf nach links und schneiden die 2—3 Linie, indem sie in den Bereich der Doppel-Molekül-Kurven oder der 2—2 Kurven hineinlaufen. Die Wendungen sind zu scharf und die 4—6 und 6—9 Linien zu nahe, um sie möglicherweise in Doppel- oder Triple-Molekül-Kurven mit unveränderter Ionisation umzuwandeln. Das Diagramm giebt eher ihre Umwandlung in 4—5 oder 2 oder 2—2 Kurven an. Bei dieser Annahme scheint es, dass bei äusserster Verdünnung diese Sulfate in der Lösung in Einzel-Molekülen bestehen, welche sich in 3 Ionen auflösen, dass eine partielle Trennung in 2 Ionen oder eine Verdoppelung der Moleküle, und zwar anscheinend ziemlich zeitig, eintritt, die sich aber langsamer vergrössert als bei H_2SO_4, bis die Verdünnung sich bedeutend vermindert hat, wenn sie einer raschen Vermehrung ausgesetzt ist. Eine genaue Bestimmung der konstanten Erniedrigung kann nicht gemacht werden; aber, selbst wenn die Kurven sich etwas erheben oder nach unten verlaufen und wenn, da die Loomis-Kurven nach links abzuzweigen streben, ihre oberen Teile sich etwas nach rechts wenden, werden sie mit den Erniedrigungen von ungefähr 1,85 übereinstimmen.

Die Na_2CO_3-Kurven sind ebenfalls zu widersprechend, um sie zu diskutieren. Aber entweder ist die Loomis-Kurve oder eine Mittelkurve oder sogar die Jones-Kurve selbst ganz übereinstimmend mit einer Erniedrigungskonstanten von ungefähr 1,85; beide Kurven deuten das Vorkommen von rascher Association oder von schneller Veränderung der Ionisation nach beträchtlicher Verminderung der Verdünnung an. Die Thatsache, dass die Loomis-Kurven nach links streben, lässt vermuten, dass die wirksame Kurve, nachdem sie von dem 2—3 Durchschnitt ausgegangen, bedeutend nach rechts abbiegen kann, ehe die Association oder die Aenderung der Art der Ionisation genügend vorgeschritten ist, um die Richtung ihrer Krümmung zu beeinflussen.

In Anbetracht, dass ein Elektrolyt wie $MgSO_4$ in der Lösung in Einzel-, Doppel- oder Triple-Molekülen bestehen kann und in Anbetracht seiner Art der Ionisation in associierten Molekülen, kann dieser eine 2—2, 4—4 oder 2, oder 6—6, 4, 3 oder 2 Kurve haben. Die Jones-Kurve liegt rechts von der 2—2 (1,85) Linie, läuft auf diese zu und kann auch zu einer 2—2 (1,85) Kurve werden, wobei sie sich zu einer 4—4 oder 4—2 Kurve verändert. Die Loomis-Kurve liegt zwischen den 2—2 und 4—4 Linien. Eine Mittel-Kurve würde sofort bei einer Konzentration von 0,02 die 2—2 Linie geschnitten haben. Diese Daten sind übereinstimmend mit der konstanten Erniedrigung, welche einen Wert von etwa 1,85 hat, und würden Einzelmoleküle in verdünnten Lösungen eine sehr frühzeitige Verdoppelung der Moleküle und eine beständige Vermehrung der Association andeuten.

Wenn H_3PO_4 in der Lösung in Einzelmolekülen vorhanden wäre, würde es in 4, 3 oder 2 Ionen zerfallen und daher eine 3—4, 3—3 oder 3—2 Kurve ergeben. Wenn es Doppelmoleküle hätte, kann seine Kurve eine 6—8, 6—7 etc. bis 6—2 Kurve sein, gemäss der Art der Ionisation. Die Jones-Kurve läuft abwärts rechts von 3—2 (1,85) Linie und wendet sich nach dieser Linie zu. Die Loomis-Kurve liegt zwischen den 3—2 und 6—4 Linien. Eine Mittelkurve würde gerade rechts von der Linie liegen und könnte sicherlich auf den 3—2 (1,85) Durchschnitt auslaufen. Dies würde Einzelmoleküle in verdünnten Losungen andeuten, welche sich in zwei Ionen trennen, ferner ein frühzeitiges Eintreten von Doppelmolekülen und eine beständige Zunahme in der Ausdehnung der Association in dem Masse, wie die Verdünnung sich vermindert, indem die gebildeten Doppelmoleküle sich in 4, 3 oder 2 Jonen, aber nicht mehr auflösen. Obwohl die Koeffizienten, mit denen die Kurve gezeichnet ist, zweifelhaft sind, ist letztere der Achse der Ionisations-Koeffizienten fast so parallel, dass selbst ein bedeutender Fehler in ihren Werten die obigen Schlüsse beeinträchtigen würde.

Allgemeine Schlüsse.

Obwohl die Beobachtungen, auf welchen die obige Diskussion begründet ist, mangelhaft sind, und die besonderen gezeichneten Schlüsse infolgedessen nur ein Versuch sind,

so glaube ich, dass man mit einiger Sicherheit annehmen kann, 1. dass die Kurven der äquivalenten Erniedrigungen gegen diejenigen der Ionisationskoeffizienten Lagen, Formen und Krümmungen haben, so wie sie bei vernünftigen Annahmen bezüglich der Art der Ionisation und Zusammensetzung der Lösung erwartet werden können, gemäss der Van 't Hoff-Arrhenius-Theorie von der Erniedrigung des Gefrierpunktes in Lösungen von Elektrolyten; 2. dass sie für alle untersuchten Elektrolyte mit der Erniedrigungskonstanten übereinstimmend sind, welche einen gemeinsamen Wert von etwa 1,85 haben,

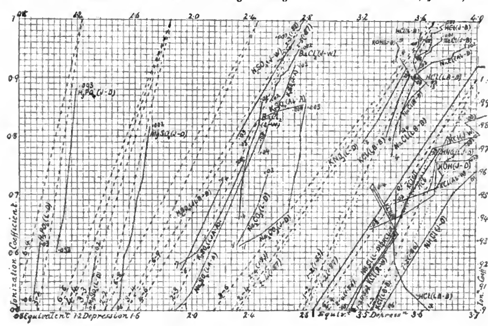


Fig. 23.

und dass für den Elektrolyten, für den wir die besten Daten haben, die grösste Fehlergrenze, unter welcher die Kurve gezeichnet wird, nur etwa 0,01 beträgt, wenn nicht unwahrscheinliche Annahmen inbezug auf die Zusammensetzung des Elektrolyten in der Lösung gemacht werden, und 3. dass das Diagramm uns in den Stand setzt, in einigen Fallen Schlüsse von bedeutender Wahrscheinlichkeit inbezug auf die Zusammensetzung des Elektrolyten in der Lösung und seiner Art der Ionisation zu ziehen.

REFERATE.

Eine Methode zur Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme. Turner Barnes. (Oesterr. Ztschr. für Elektrotechnik. 1900. 49. 590.)

Verf. hat nach einer von Prof. Carhart vorgeschlagenen Methode Versuche zur Bestimmung des mechanischen Wärmeaqiavalentes und zur Ermittelung der genauen Werte für die spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° C. angestellt und über das Ergebnis derselben der Royal Institution berichtet. (Lond. Elek. 19. Okt. 1900.) Der verwendete Apparat besteht aus

einem dünnen Glasröhrchen, das zwei grössere Röhren miteinander verbindet. Durch dieses Rohrsystem strömt beständig Wasser hindurch. In das dünne Rohr ist ein Draht eingezogen, durch den ein elektrischer Strom von genau gemessener Intensität fliesst, und an zwei in den grösseren Gefässen angebrachten Thermometern wird die Temperatur-Differenz des dem Apparate zu- und abströmenden Wassers gemessen.

Um die Verluste, welche sich durch Wärmestrahlung ergeben, zu reduzieren, wurde die Messröhre von einem Kupferrohr umgeben, durch das beständig Wasser von der Temperatur des zufliessenden hindurchströmt. Andere bei der Messung in Berücksichtigung zu ziehende Umstände, wie z. B. die Verluste durch Wärmeleitung, durch die Wirbelbewegung im Wasser, werden genau in Rechnung gezogen. Die wichtigsten der vorzunehmenden Messungen sind die elektrischen; sie beruhen auf der genauen Bestimmung des Widerstandes und der E. M. K. des Clark-Elementes.

Barnes hat die Resultate seiner, ein Jahr hindurch angestellten Versuche in 55 Tabellen niedergelegt; aus diesen hat er eine Tabelle für die spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° C., in Intervallen von 5 zu 5° aufgestellt. Setzt man die spezifische Wärme des Wassers bei 16° C. gleich der Einheit, so ist nach den Angaben Barnes' die spez. Wärme

bei 5° = 1,00530
„ 40° = 0.99735
„ 95° = 1.00370.

Das Minimum liegt bei 3.75° C., was so ziemlich mit den Versuchen von Velten stimmt, welcher die niedrigste spezifische Wärme mit 0.9734 bei 43.5°.

Das mechanische Wärmeäquivalent bestimmt Dr. Barnes bei 16° C. mit 4.18876 Joule, welcher Wert mit dem neuesten von Rowland gefundenen Wert von 41 887 337 fast genau übereinstimmt. G.

Elektrolyse mittels Wechselstrom. (Elektrot. Rdsch. 1900. 5. 44.)

Bei der Zersetzung von Körpern mittels Elektrizität hat man wohl zu unterscheiden zwischen der direkt und der indirekt erzeugten Zersetzung; im letzteren Fall ist es eigentlich die Wärme von in Weissglut durch Elektrizität versetzten Kohlenstäbe oder -blöcke, welche die Zersetzung bewirken. Im letzteren Fall ist es gleichgültig, ob Wechselstrom oder Gleichstrom zur Erhitzung der Kohlenstäbe benutzt wird.

Bei der direkten Elektrolyse dagegen ist nur in besonderen Fällen Wechselstrom anwendbar. So ist es z. B. vorteilhaft bei der galvanischen Vernickelung oder Verkupferung, eine kurze Zeit den Strom umzukehren, wodurch offenbar die Oberfläche der Kathode, die nur empfangender Teil ist, nun, da sie während der Umkehrung Anode wurde, abgebender Teil wird, und wodurch dann unter allen Umständen eine Veränderung der molekularen Beschaffenheit der Oberfläche erwartet werden darf. Dass dieses Verfahren unter Umständen erwünschte Wirkungen hervorbringen kann, die sich auf andere Weise nicht so gut oder gar nicht erzielen lassen, ist einleuchtend. Nun ist aber diese Zusammensetzung zweier Gleichströme, welche nacheinander und in entgegengesetzter Richtung verwendet werden, in ihrer Weiterführung eine Art Wechselstrom, dessen einzelne Phasen nur sehr lang sind.

Auf dieser Ueberlegung beruht auch ein Verfahren, welches durch das englische Patent No 7198 vom 18. April v. Js. für A. Singharsen in Frederiksvaern in Norwegen geschützt ist. Bei diesem Verfahren wird für elektrolytische Zwecke ein Wechselstrom benutzt, dessen Impulse ungleich sind, sodass also die eine Richtung mehr Wirkung in dem elektrolytischen Bad hervorbringt als die andere. Dies kann entweder in der Weise geschehen, dass der eine Impuls von längerer Dauer ist als der andere, oder in der Weise, dass der eine eine grössere Stromstärke hat als der andere. Man kann auch beides vereinigen oder kann ausser der Stromstärke auch die Spannung wachsen lassen; es ergeben sich da sehr viele Möglichkeiten, von deren Erprobung man sicher viele neue Beobachtungen und demgemäss neue nützliche Verwendungen erwarten darf. Speziell für den Zweck, Metallniederschläge in beliebiger Stärke auszuführen, ohne Abblättern befürchten zu brauchen, scheint das neue Verfahren einige Bedeutung erlangen zu können.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung der Bleiumrahmung bei aus einzelnen Bleistreifen bestehenden Elektroden durch Umgiessen von flüssigem Blei. — Robert Jacob Gülcher in Charlottenburg. — D. R. P. 113727.

Das Verfahren betrifft die Herstellung von Elektroden, die aus einzelnen, in Abständen über einander liegenden dünnen Bleistreifen bestehen, welche von einem Bleirahmen umgeben sind. Die Bleistreifen werden zu diesem Zweck mit etwas kürzeren Streifen aus Papier abwechselnd über oder neben einander in an zwei Seiten offene, leicht zerlegbare Kästen so eingelegt, dass die Enden *a* der Bleistreifen an jeder Seite des Kastens etwas hervorragen. Sodann werden die Kästen in entsprechenden Abständen von einander als Kerne in eine Giessform eingesetzt, und die Zwischenräume zwischen den einzelnen Kästen, wie auch der Zwischenraum zwischen diesen und der Formwandung, mit flüssigem Blei ausgefüllt. Nach Herausnahme der Platte aus der Giessform werden darauf die



Fig. 24.

einzelnen Kastenwände entfernt. Die zwischen den einzelnen Bleistreifen liegenden Papierstreifen werden schliesslich durch geeignete Aetz- oder Lösungsmittel zerstört.

Einrichtung zum Vermeiden falscher Verbindungen beim Einsetzen der Kästen, beim Laden und beim Schalten der Batterieen elektrischer Motorfahrzeuge mit Sammlerbetrieb. — Pope Manufacturing Company in Hartford, Connecticut, V. St. A. — D. R. P. 113799.



Fig. 25.

Die Verbindung der Kästen *i* mit der Steuerung, d. h. dem Controller, wird durch die Drähte *n* und *o* bewirkt, für welche an den Platten *l* und *m* passende Anschlussstellen vorgesehen sind. Die Anordnung ist nun so getroffen, dass diese Drähte von verschiedener Länge sind. Hierbei ist jeder Draht gerade so lang, dass er eben noch bis an die betreffende Anschlussstelle hinreicht, wodurch es unmöglich ist, mit dem kürzeren Draht nach der Anschlussstelle der für den längeren Draht dienenden Stromschlussplatte hin zu gelangen. Die Erreichung des durch diese Anordnung angestrebten Zwecks wird noch dadurch unterstützt, dass die Platten *l* und *m* mit Bezug auf die senkrechte Mittelebene des Kastens unsymmetrisch stehen, indem die Platte *l* dieser Ebene näher ist als die Platte *m*.

Sammlerelektrode mit aus nicht leitendem Stoff hergestelltem Masseträger. — Albert Ricks in Berlin. — D. R. P. 113207.

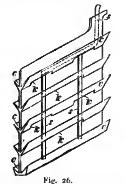


Fig. 26.

Der Masseträger der Elektrode wird aus einer mit schrägen Rippen *c* versehenen Platte gebildet, die aus leichtem, nicht leitendem Stoff hergestellt ist. Die Rippen sind mit langen, bis an die Rippenwurzel gehenden Aussparungen *k* versehen, durch welche einerseits geeignet gestaltete Stromleiter *s* hindurchgehen, andererseits die Masseschichten zwischen den einzelnen Rippen genügend dicke Verbindungsstreifen haben, um ein festes Anhaften der Masse am Träger zu sichern.

Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf Aluminium. — Eduard Mies in Büdesheim, Rheinhessen. — D. R. P. 113816.

Das Aluminium wird in einer siedenden, mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Lösung von phosphorsaurem Natrium und schwefelsaurer Magnesia etwa fünf Minuten gekocht, mit Wasser abgespült und in den bekannten Metallsalzbädern, wie Kupfer, Zink, Zinn etc., der Einwirkung des Stromes unterworfen.

Durch das Kochen mit obigen Salzen wird die Struktur des Aluminiums derartig verändert (d. h. es tritt eine physikalische und keine chemische Veränderung des Metalls wie bei bekannten Verfahren ein), dass es leicht aufnahmefähig wird für andere Metalle und metallische Niederschläge mit grösster Kraft an sich zieht, um sich untrennbar damit zu verbinden.

Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten o. dgl. — »Columbus« Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H. in Ludwigshafen a. Rh. — D. R. P. 113870.

Nach dem Hauptpatent werden die zu galvanisierenden Platten in dem Bade durch Elektromagnete gehalten, welche gleichzeitig als Kontakte dienen.

Es hat sich im Laufe der Ausübung dieser Erfindung ergeben, dass sich das mit dem galvanischen Ueberzug zu versehende Blech wegen seiner Wellen und Beulen nur auf einer sehr geringen Fläche an die Elemente anlegt und dass ausserdem ein Zinkniederschlag auf die Polfläche der Magnete nicht zu vermeiden ist, dessen Entfernung sich bei der erheblichen Anzahl der Tragstellen sehr umständlich gestaltet.

Aus diesem Grunde hat die Erfinderin die Anordnung derart getroffen, dass die Magnete auch ausschliesslich als Träger des Bleches benutzt werden können, während für die Stromzuführung besondere federnde Kontakte angebracht werden, welche zweckmässig in der Nähe der Magnete und symmetrisch zu denselben angeordnet sind.

Anodenträger für galvanische Bäder. — M. Kugel in Berlin und Carl Steinweg in Lüdenscheid. — D. R. P. 113871.

Der Anodenträger besteht aus einem dünnen Hohlkörper aus widerstandsfähigem, indifferentem Material, welcher entsprechend der Oberfläche des zu überziehenden Gegenstandes gestaltet ist und dessen nach der Kathode zu liegende Flächen durchlocht bezw. gitter- oder rostartig durchbrochen sind. Der so gebildete Hohlkörper wird mit Schnitzeln, Würfeln u. dgl. des niederzuschlagenden Metalls gefüllt, welches vermöge seiner losen Verteilung seinem Verbrauch entsprechend nachzurücken im Stande ist.

Auf diese Weise wird stets ein gleichbleibender Abstand zwischen der Kathode und dem wirksamen Anodenmaterial während der ganzen Operation gesichert und folglich auch die Stärke des Niederschlages an den einzelnen Stellen genau nach Erfordernis geregelt.

Dabei wird gleichzeitig die Verwendung des billigsten, weil beliebig geformten Materials ermöglicht.

Sammlerelektrode. — Carl Silber in Berlin. — D. R. P. 114026.

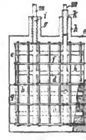


Fig. 27.

In den aus leichtem, nicht leitendem Stoff bestehenden Rahmen *e* ist das als Stromleiter dienende Gitter *d* eingelegt. Die Ableitungsstreifen *m* kommen hierbei in Aussparungen der Ansätze *g* und *h* zu liegen und werden durch die in die Aussparungen einschiebbaren Streifen *i* und *k* überdeckt. Die senkrechten Rahmenseiten sind mit Einschnitten versehen, in welche Hartgummistreifen *b* eingeschoben werden können. Letztere überragen den Rahmen auf beiden Seiten und sind an den vorspringenden Teilen mit Löchern versehen, durch welche die Hartgummistäbe *f* hindurchgesteckt werden. Bevor dieses geschieht, werden auf die den Stromleiter *d* bedeckende wirksame Masse Schutzstreifen *q* aus fein gelochten Hartgummiplatten gelegt, welche durch die Hartgummistäbe gegen die wirksame Masse gedrückt werden. Die angegebene Art der Zusammensetzung der Elektrode gestattet ein leichtes Auseinandernehmen derselben, um die schadhaft gewordenen Stromleiter durch einen neuen zu ersetzen. Ferner kann bei der Elektrode ein Werfen nicht eintreten, da die die Masse haltenden Streifen *b* und Stäbe *f* genügend elastisch sind, um ein Ausdehnen der wirksamen Masse zu gestatten.

Elektrodeneinrichtung. — The General Electrolytic Parent Company Limited in Farnworth in Widnes. — D. R. P. 114193.

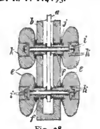


Fig. 28.

Die Erfindung bezweckt, bei einer Elektrodeneinrichtung die Anode derartig zu gestalten, dass einerseits der Stromzuleiter in einfacher Weise gegen die zerstörenden Einflüsse des Elektrolyten geschützt werden kann und andererseits die Anoden leicht von dem Leiter entfernt werden konnen, falls sie nach ihrer Abnutzung durch neue ersetzt werden sollen. Dies wird dadurch erreicht, dass der Leiter *a* von einem mit einer sich mit dem Elektrolyten nicht mischenden Flüssigkeit, wie Oel etc., gefüllten Behälter *b* umgeben ist, durch dessen Wandungen durchbohrte Kohleklötzchen *f* hindurchgesteckt sind, welche zwecks Herstellung der leitenden Verbindung auf der einen Seite mit dem Leiter verbunden sind, während sie auf der anderen Seite durch Schraubenbolzen *i* gegen die Anoden *e* gedrückt sind. Die aussen liegenden Anoden werden von dem Behälter *b* durch nichtleitende Hülsen *j*, welche über die Kohleklötzchen geschoben sind, isoliert, während die in Vertiefungen der Anoden *e* liegenden Schraubenbolzen *i* ebenfalls von einer isolierenden Masse *k* umgeben sind, um sie vor Zerstörung zu schützen.

Umschalter zur fortlaufenden Einschaltung von Gruppen einer Sammlerbatterie. — Julius Thomsen in Kopenhagen. — D. R. P. 114302.

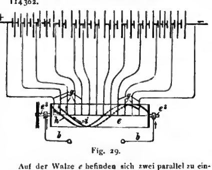


Fig. 29.

Auf der Walze *e* befinden sich zwei parallel zu einander verlaufende Metallschienen in Schraubengangform *h* und *i*, welche bei jedem Walzenumlauf nach einander mit zwei Schleiffedern *g g* in Berührung kommen. Hierdurch wird jede Gruppe fortlaufend der Reihe nach über die unter sich isolierten Zapfen e^1 mit der Verbrauchsleitung *b b* verbunden.

Zum Aufbau elektrolytischer Zersetzungsapparate geeignetes Elektrodensystem. — Raphael Eyken in Lille, Charles Leroy in Wasquehal und René Morits in Lille. — D. R. P. 114391.

Die Erfindung bezweckt die Herstellung elektrolytischer Zersetzungsapparate, deren Elektrodensysteme ausser ihrer Billigkeit noch den Vorzug haben, dass die Elektroden einander möglichst nahe angeordnet sind, und dass eine sehr schnelle und gleichmässige Zirkulation der Flüssigkeit über die Elektrodenfläche erreicht wird, was für die Erzielung einer hohen Ausbeute von grösster Wichtigkeit ist.

Diese Elektrodensysteme bestehen aus einer mit vorspringendem Rand versehenen geeigneten Platte, welche oben und unten mit, eventuell durch Auskehlungen mit einander verbundenen Kanälen versehen sind, und aus, die eigentliche Elektrode bildendem Drahtnetz, gewelltem und gelochtem Blech oder auch aus einem Netz von Kohlenstäben, das an der Innenfläche der Platte angeordnet ist. Die Platten sind oben und unten zwecks Zu- und Ableitung der Flüssigkeit mit seitlichen Tubulierungen versehen.

Der eigentliche Zersetzungsapparat wird nun aus diesen Elektrodensystemen in einfacher Weise dadurch hergestellt, dass man zwei derartige Elektrodenträger mit ihren vorspringenden Rändern, unter Einschaltung eines Diaphragmas, auf einander presst und verschraubt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Ferrini Rinaldo, Professore nel R. Istituto Tecnico Superiore di Milano. **Recenti progressi nelle Applicazione dell' Elettricità.** 3a Edizione Completamente e Rifatto.

Der Verfasser legt auf Grund mathematischer Betrachtungen in diesem Werke die neuesten Fortschritte der Elektrizität dar, indem er von den Grundbegriffen der mathematischen Einheit, des mathematischen Feldes u. s. w. ausgeht, kommt er im Verlauf seiner Betrachtungen auf die neuesten Apparate und Errungenschaften elektrotechnischer Thätigkeit zu sprechen. So behandelt er die verschiedenen neuen Methoden der Kraftübertragung und der Verwertung elektrischer Energie, ferner den Wehnelt'schen Unterbrecher, die verschiedenen Elektrizitätszähler, die Hertz'schen Wellen, die Marconi'schen Telegraphen mit ihren Verbesserungen, die Schnell-Telegraphie von Pollack und Virag, die Telephonie ohne Draht u. s. w. Das in seiner Eigenart einzig dastehende Buch bildet für jeden eine interessante Lektüre.

Vivarez, Henri. Ancien élève de l'école polytechnique (Bibliothèque Technologique). Les Phenomènes électriques et leurs applications; Etude Historique, Technique et Economique des transformations de l'énergie Electrique. Un volume in-8º carré de 376 pages avec 254 figures et une carte hors texte. Ce volume ne se vend que cartonné à l'anglaise — — — 15 frs. (Georges Carre et C. Naud, Editeurs. Paris). Vient de pararaître.

In diesem Werke sind die Verwandlungen der elektrischen Energie nach ihrer historischen, technischen und national-ökonomischen Seite hin beleuchtet. Die Diktion ist eine populäre, allgemein verständliche und dabei doch streng wissenschaftliche. Mathematische Abhandlungen sind nahezu vollkommen vermieden, und so eignet sich das Werk hauptsächlich für denjenigen, der sich im allgemeinen, ohne auf spezielle Details einzugehen, über den heutigen Stand der Technik unterrichten will.

Hirsch, Arth. E., Diplomierter Ingenieur und **Wilknig, Franz. Elektro-Ingenieur-Kalender.** Berlin 1901. Text in Leder gebunden nebst 2 broschierten Notizblocks zum Anhängen. Preis 2,50 Mk. Berlin W. 35. Verlag von Oskar Cohlentz.

Uppenborn, F., Stadtbaurat in München. **Kalender für Elektro-Techniker.** 18. Jahrgang 1901. Zweiter Teil mit Figuren im Text. München und Leipzig. Druck und Verlag von R. Oldenbourg. 1901. Preis 5 Mark in Leder gebunden.

Dem uns rühmlichst bekannten Kalender, der nunmehr in 18. Auflage vorliegt, noch irgend ein Wort der Empfehlung mit auf den Weg zu geben, ist wohl nicht nötig. Derselbe hat sich in den Jahren seines Bestehens so wohl eingebürgert und ist infolge seiner praktischen Anordnungen und seines reichen Inhalts jedem Elektro-Techniker ein ständiger und liebevoller Begleiter geworden. Wir wollen deshalb nicht verfehlen, die Aufmerksamkeit unserer Leser auf die vorliegende neue Auflage, welche den Fortschritten der Wissenschaft und Technik entsprechend vermehrt und verbessert worden ist, hinzulenken.

Härenz, Otto, Ingenieur und Maschinenfabrikant. **Theorie und Praxis der Luft-Uebersehussbeseitiger oder Schutzregler für Dampf-Kessel-Feuerungen u. s. w.** 4. veränderte Auflage. Leipzig. Druck und Kommissions-Verlag von J. J. Weber. 1901.

Koppel, Arthur. Fabrik für elektrische Anlagen und Lokomotiven. Album 1901. Berlin-Bochum.

Koppel, Arthur. Fabrik für elektrische Anlagen und Lokomotiven. Preisliste 1901. Hochleitungs-Materialien für elektrische Bahnen. Berlin-Bochum.

Jacobsen, Dr. Emil. Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. 39. Jahrgang. 1900. Erste und zweite Hälfte. Mit in den Text gedruckten Illustrationen. Berlin 1901. R. Gaertner's Verlagsbuchhandlung. Hermann Heyfelder.

Classen, Prof. Dr. A. Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. 1. Band. Unter Mitwirkung von H. Cloeren, Assistent am anorganischen Laboratorium mit 78 Abbildungen und 1 Spektraltafel. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. 1901. Preis 20 Mk.

Das vorliegende Werk ist für den vorgeschrittenen Chemiker bestimmt, also in erster Linie für den Chemiker in technischen Betrieben und ferner für den Studierenden in höherem Semester. Es sind durchweg Methoden angegeben, welche sich in der Praxis bewährt haben, und da nun mehrere Methoden zu demselben Ziele führen, darf man, wenn nur eine derselben angegeben ist, ruhig der langjährigen Praxis des Verfassers vertrauen und sicher sein, dass dieselbe die vorteilhafteste und beste ist. Es sind in dem Werke die qualitativen quantitativen, massanalytischen und elektrolytischen Bestimmungen, sowie die gewichtsanalytischen Bestimmungen der Elemente zusammengestellt. Ferner sind die einzelnen Trennungen derselben sowohl die qualitativen, als auch die quantitativen behandelt, und bei jedem einzelnen Element ist die Methode der Analyse, der hauptsächlichsten und technisch wichtigsten Verwendungen derselben, in ausführlichster Weise wiedergegeben, wobei, wenn es nötig ist, auch auf die metrolometrischen Methoden und sonstigen Einzelheiten, wie sie sich nach der Natur der Sache gerade ergeben, eingegangen ist. Es sind hierbei auch die seltenen Elemente, welche jetzt beginnen, in der Technik eine Rolle zu spielen, berücksichtigt. Wo es nötig war, sind die stöchiometrischen Berechnungen unter Zugrundelegung der chemischen Form durchgeführt, um dem Ausführenden einen Anhalt für die Art und Weise der Berechnung seiner Resultate zu geben. Das prachtvoll ausgestattete und mit einer grossen Anzahl von Abbildungen versehene Buch wird jedermann ein zuverlässiger und nie versagender Ratgeber auch bei den schwierigsten, analytischen Arbeiten sein, und wir empfehlen dasselbe allen unseren Lesern, die sich desselben bei ihrer Thätigkeit sicherlich gern mit Freuden bedienen werden.

Herzfeld, Dr. J. Korn, Dr. Otto. Chemie der seltenen Erden. Berlin 1901. Verlag von Julius Springer. Preis 5 Mk.

Mit der Erfindung des Auer'schen Glühlichtes begannen die seltenen Erden eine immer ausgedehntere Rolle in den verschiedenen Zweigen der Technik zu spielen, und während der Chemiker früher nur in der Vorlesung und im Laboratorium gelegentlich seines Studiums Gelegenheit hatte, dieselben kennen zu lernen, ist heutzutage ein grosser Teil der technischen Chemiker

mit der Verarbeitung seltener Erden nach irgend einer Richtung hin beschäftigt. Bei der Bedeutung, welche dieselben nunmehr gewinnen, tritt auch an den Chemiker das Bedürfnis heran, sich mit ihrer Natur und ihren Eigenschaften mehr vertraut zu machen. Zu diesem Zwecke ist das vorliegende Werk vorzüglich geeignet, da es das bisher so vernachlässigte Gebiet zum ersten Male in ausführlicherer Darstellung behandelt. Es sind in dem Werke nicht nur alle seltenen Erden in ihren Eigenschaften und Vorkommnissen beschrieben, sondern es sind auch die Methoden zur Analyse derselben zur Trennung und Spezialmethoden zu ihrer Erkennung hier gegeben. Es ist hiermit die Litteratur von Anfang an, seit die ersten Chemiker auf diese Körper stiessen, welche man heute als seltene Erden bezeichnet, berücksichtigt, und es bietet somit das vorliegende Wark im engsten Sinne des Wortes eine Encyklopädie über das Gebiet der seltenen Erden.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21b. M. 18220. Verfahren zur Herstellung der Nickeloxydelektrode bei alkalischen Zinksammlern; Zus. z. Pat. 112351. Titus Ritter von Michulowski, Krakau.

Kl. 21h. V. 3801. Elektrischer Schmelzofen mit rostartig angeordneten band- und stabförmigen Erhitzungswiderständen. Otto Vogel, Berlin, Platz vor dem neuen Thore 4.

Kl. 48a. P. 11264. Voltametrische Wage zum Einstellen auf bestimmte im elektrolytischen Bade niederzuschlagende Metallmengen. Wilhelm Pfanhauser jun., Wien.

Kl. 12i. E. 6085. Verfahren zur Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd auf elektrischem Wege. W. Engels, Essen a. d. Ruhr, Nicolaustr. 14.

Kl. 21l. S. 13134. Verfahren zur Herstellung elektrischer Leitkörper für Wärme und Licht. Eberhard Sander, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 21b. D. 11004. Sammlerelektrode, deren Masseträger aus übereinander in Abständen angeordneten, ebenen oder rinnenförmigen Bleiplättchen besteht. Louis David, Barcelona.

Kl. 21b. R. 13762. Verbesserte Elektrodenplatte für Sammelbatterien, Jean Baptiste Relinu. Ch. A. Rosier, Lewallois-Perret, Fr.

Kl. 21c. E. 7216 Schmelzsicherung. Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 12d. F. 13274. Filterelement. Otto Fromme, Frankfurt a. Main.

Kl. 19d. M. 18025. Filterkörper, J. Malowich & Cie., Wien.

Kl. 21h. H. 24126. Elektrischer Heizkörper, welcher in die zu erhitzende Flüssigkeit eingetaucht wird. Maximilian H. Hersey, London.

Kl. 12i. Sch. 15552. Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit. Dr. Paul Schoop, Zürich.

Kl. 21b. M. 18398. Elektrischer Sammler mit dicht übereinander liegenden, durch poröse Isolationsplatten von einander getrennten Elektroden. Pascal Marino, Brüssel.

Kl. 21c. S. 13406. Schmelzsicherung. Siemens & Halske, A.-G., Berlin.

Kl. 12l. O. 3325. Apparat zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride. Oesterreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig.

Kl. 21b. T. 6587. Sammlerelektrode mit auswechselbarer Bleiplatte. Zus. z. Pat. 117749. Internationales Patent- und Maschinen-, Ex- und Importgeschäft Richard Lüders, Zivilingenieur, Görlitz.

Kl. 21b. A. 7016. Sammler-Element mit regenierender Bodenplatte. Allgemeine Akkumulatorenwerke G. Böhmer & Co., Berlin, Chausseestr. 48.

Kl. 21h. H. 21912. Elektrisch geheiztes Bügel- bezw. Plätteisen mit Lichtbogenerhitzung. La Société J. Hayem & Co., Paris.

Kl. 12d. T. 6729. Elektrisches Wasserfilter. W. Luther Teter u. John Allen Heany, Philadelphia.

Kl. 21b. K. 19028. Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorplatten Ch. H. Knudsen, Kopenhagen.

Kl. 21g. N. 5288. Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. Albert Nodon, Paris.

Kl. 40b. A. 6528. Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Magnesiumlegierungen mit überwiegendem Aluminiumgehalt durch Elektrolyse. Paul Aulich, Berlin, Händelstr. 16.

Erteilungen.

Kl. 12p. 118607 Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Tropinon. Firma G. Merk, Darmstadt.

Kl. 21g. 118563. Elektrolytischer Stromunterbrecher. W. A. Hirschmann, Berlin, Johannisstr. 14/15.

Kl. 21b. 118666. Verfahren beim Betriebe die Kapazität von elektr. Bleibatterien erheblich zu steigern. Dr. C. Heim, Hannover.

Kl. 21b. 118670. Elektrischer Sammler. V. Cheval u. L. Lindemann, Brüssel.

Kl. 21f. 118867. Verfahren zur Herstellung von Bogenlampenelektroden, H. Bremer, Neheim a. d. Ruhr.

Kl. 40a. 118676. Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Zink und anderen Metallen mit Benutzung löslicher Metallanoden. Société des Piles Electriques, Paris.

Kl. 21f. 118988. Einrichtung zum Betriebe von Nernst-Lampen. Allg. Elektrizitätsges., Berlin.

Kl. 21f. 119052. Verfahren zum Anbringen eines neuen Kohlenfadens bei elektrischen Glühlampen. M. Dumont, Paris.

Kl. 21b. 119215. Sammlerelektrode aus gefaltetem Metallblech. P. Ribbe, Charlottenburg.

Kl. 21c. 119189. Schmelzsicherung mit auseinanderfedernden Haltern für den Schmelzdraht. F. E. Greenstreet, Holborn, und E. J. Selby, Birmingham.

Kl. 21f. 119270. Verfahren zur Anregung von Nernst'schen Glühkörpern; Zus. z. Pat. 104872. Allgem. Elektrizitätsges., Berlin.

Kl. 21f. 119238. Vorrichtung zur Gewinnung fein zerteilter faseriger Kohle. A Gruto, Turin.

Kl. 12l. 119361. Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Aetzkali durch feuerflüssige Elektrolyse; Zus. z. Pat. 117358. Ch. E. Acker, Niagara-Falls.

Kl. 21h. 119465. Elektrischer Schmelzofen mit mehreren von einander getrennten Reaktionsherden. Elektrizitäts-A.-G. Schuckert & Co., Nürnberg.

BRIEFKASTEN.

Wer liefert Apparate zur elektrolytischen Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff?

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 4. 1. Juli 1901.

ÜBER DIE ENTFERNUNG DER DISSOZIERTEN IONEN.

Von *Dr. Robert Pauli.*

Bei Erklärung der Dissociation, wie dieselbe von Arrhenius begründet worden ist, resümieren sämtliche Elektrochemiker, welche bis dahin über die Dissociation geschrieben haben, u. a. Ostwald, Le Blanc, Jahn etc. wörtlich folgendermassen:

»Man ist offenbar berechtigt, zu fragen, wo nehmen die freien Ionen auf einmal ihre positiven und negativen Ladungen her, was doch bekanntlich gemäss der Lehre von der Elektrizität nur infolge eines Kraftaufwandes, d. i. einer Arbeitsleistung geschehen kann. Die Antwort ist ganz einfach: Diese Energie liefert die sogenannte Lösungs- resp. Verdünnungswärme«, die sogenannte »Ionisationswärme.«

Dies als Grundlage, will ich dazu übergehen, den Abstand zu berechnen, den die dissociierten Ionen innerhalb einer vom elektrischen Strom nicht durchflossenen Lösung von einander haben.

Bekanntlich beträgt die Arbeit, welche entgegen der Anziehung zweier Massenpunkte, falls diese mit gleichen und entgegengesetzten Elektrizitätsmengen E_1 beladen sind:

$$\frac{E_1^2}{981\, r_1} - \frac{E_1^2}{981\, r_2} \text{ cm gr. sec.}$$

wenn r_1 den Abstand zu Beginn der Arbeit, r_2 den nach Ende der Arbeit repräsentiert. Im Falle ich also die Abstände der Ionen vor der Dissociation — dies wäre also der Abstand der Atome im indissociiertem Molekül, infolge dessen geringer Grösse die Ionen sich entladen — mit r_1 bezeichne und r_2 den nach der Dissociation, E_1 die Ladung eines jeden Ions, so stellt der obige Ausdruck die Arbeit dar, welche nötig ist, um ein einzelnes Molekül zu dissociieren.

Betrachte ich nun irgend ein Gramm-Molekül einer gelösten Verbindung in einer Verdünnung, wo die molekulare Leitfähigheit ihr Maximum erreicht hat und nach der Arrhenius'schen Theorie die sämtlichen Moleküle dissociiert sind, und sind in einem Gramm-Molekül n· Milliarden Einzel-Moleküle, welche Zahl ich kurz mit N bezeichne, so stellt der Ausdruck

$$N \left(\frac{E_1^2}{981\, r_1} - \frac{E_1^2}{981\, r_2} \right) \text{ cm gr. sec.}$$

die gesamte bei der Dissociation geleistete Arbeit dar, welche nach den oben erwähnten Betrachtungen Ostwald's, Le Blanc's, Arrhenius' etc. gleichzusetzen ist der Verdünnungswärme L, falls man annimmt, dass in der gesättigten Lösung noch nicht eine Dissociation eingetreten ist; also

$$\frac{N}{981} \left(\frac{E_1^2}{r_1} - \frac{E_1^2}{r_2} \right) = LA$$

wo A das mechanische Wärmeäquivalent bezeichnet.

Ist die Verbindung eine einwertige elektrochemische Verbindung, z. B. Na Cl, H Cl, $Cu_{1/2}$, $SO_{4\,1/2}$, $H_{2\,1/2}$, $SO_{4\,1/2}$, die bekanntlich zu ihrer Zersetzung eine Elektricitätsmenge von 96540 Coulomb = 9654 cm gr. sec. benötigt, so ist der Ausdruck

$$N\,E_1^2 = 9654^2 \text{ cm gr. sec.,}$$

so dass die Relation gilt:

$$\frac{9654^2}{981}\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right) = LA \text{ cm gr. sec.}$$

d. i.

$$\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}=\frac{LA\;981}{9654^2} \text{ cm gr. sec.}$$

Hieraus folgt

$$\frac{1}{r_1}-\frac{LA\cdot 981}{9654^2}=\frac{1}{r_2}$$

Da nun offenbar $\frac{1}{r_1}$ grösser sein muss als $\frac{1}{r_2}$, so sieht man, dass dieser Ausdruck, so lange L positiv ist, d. h. das Molekül mit einer Wärmeabsorption in die Verdünnung übergeht, die einleuchtende Relation besteht, dass der Wert $\frac{1}{r_1}$ um die Grösse

$$\frac{LA\cdot 981}{9654^2} \text{ cm gr. sec.}$$

grösser sein muss als der von $\frac{1}{r_2}$.

Der Wert von L ist im Maximum ca. 500 Cal, so dass der Unterschied zwischen $\frac{1}{r_1}$ und $\frac{1}{r_2}$ ungefähr

$$\frac{424\cdot 981\cdot 500 \text{ cm gr. sec.}}{9654^2}$$

betragen würde.

Nun gehen aber bekanntlich sehr viele Molekule, u. a. H Cl, H_2SO_4 etc. mit einer Wärmelösung nicht nur in Lösung, sondern auch in ihre Verdünnung über, und man kommt daher zu ganz absonderlichen Resultaten, dass nämlich der Abstand der Ionen vor der Dissociation bei diesen Molekülen grösser sein muss als nach derselben. Wenn auch dies Resultat energetisch durchaus möglich ist, indem zwei gleiche entgegengesetzte elektrische Massen sehr wohl bei ihrer Annaherung eine Arbeit zu leisten im Stande sind, so dürfte aber der Name Dissociation, d. i. Auseinandergehen, mindestens nicht mehr passen.

Aus obiger Formel ist auch ferner ersichtlich, dass alle Ionen infolge der verschiedenen Verdünnungswärmen verschiedene Abstände von einander haben, und da die Abstände sowohl grösser wie kleiner werden können, können sie auch, im Falle die Verdünnungswärme gleich Null ist, konstant bleiben vor und nach der Dissociation.

Diese aus der Dissociationshypothese sehr eigenartigen Folgerungen bedürfen noch durchaus einer Erklärung; zumal aber, wie es möglich sein soll, dass unter diesen Umständen die molekulare Leitfähigkeit einem Maximum mit zunehmender Verdünnung zuschreiten kann. Ob dieser Widerspruch zwischen Thatsachen und der aus der Dissociationshypothese sich notgedrungen ergebenden Theorie jemals gelöst wird, halte ich für sehr fraglich. — Denn nach der Dissociationshypothese und den vorstehend aus dieser abgeleiteten Folgerungen müssten die Ionen H_2 und SO_4, H und Cl, um überhaupt als elektrische Massen eine Arbeit aus ihrem Energie-Inhalte hergeben zu können, schon vor der Dissociation, d. i. also vor der Verdünnung mit Wasser, elektrisch geladen sein. Da sie nun in unendlicher Verdünnung einen viel kleineren Abstand haben müssen auf Grund der vorstehend abgeleiteten Formel, so würden also die elektrischen Ionen H und Cl, H_2 und SO_4 um so leichter an einander vorbeigleiten, je näher sie einander sind. Diese Anschauung spricht aber gerade gegen die Erklärung, dass die Ionen auf Grund der Dissociation durch ihre grössere Entfernung die elektrischen Leiter des Stromes sind.

In meiner energetischen Theorie des chemischen Moleküls, die ich vor einer Reihe von Jahren herausgab, habe ich mich bemüht, das Wesen der Verdünnungswärme darzuthun, ohne dass mir die Anhänger der Dissociationshypothese einen Einwand gemacht hätten. Interessant wäre es mir nun zu erfahren, — in Lehrbüchern und Litteratur befindet sich hierüber nichts — wie diese notwendigen, aus der Dissociation sich ergebenden und zu gleicher Zeit in so krasser Form gegen sie sprechenden Gesetze sich werden halten lassen.

Jedenfalls ist es physikalishh ganz und gar unzulässig aus Erscheinungen wie sie durch die elektrische Erregung seitens der Elektroden eines Stromes innerhalb einer Lösung hervorgerufen werden, Schlüsse zu ziehen auf die elektrische Verteilung, sobald man den Strom unterbricht, also die elektrische Erregung entfernt.

Dass infolge des elektrischen Stromes eine Dissociation eintreten kann, ist physikalisch durchaus folgerichtig, dass aber das blosse Lösen eines Crystalls in Wasser in demselben elektrische Verteilungen hervorrufen soll, halte ich für mindestens bis dato unerwiesen.

Videant Consules. —

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy*. (Fortsetzung.)

Wenn der jedem Metall eigentümliche Lösungsdruck genau bekannt wäre, könnte man eine absolute elektromotorische Reihe für die Metalle aufstellen. Le Blanc[1]) schlägt auf Grund der Neumann'schen Arbeit und unter der Annahme, dass der osmotische Druck einer total getrennten, normalen Lösung (welche im getrennten Zustande ein Gramm-Molekül enthält) gleich 27 Atmosphären ist, folgende Reihe vor:

Elektromotorische Reihe von Metallen in einer Lösung.
(Wert von P bei 17° C.)

	Atmosphären
Zink	$9,9 \times 10^{18}$
Cadmium	$2,7 \times 10^{6}$
Thallium	$7,7 \times 10^{2}$
Eisen	$1,2 \times 10^{4}$
Cobalt	$1,9 \times 10^{0}$
Nickel	$1,3 \times 10^{0}$
Blei	$1,1 \times 10^{-3}$
Wasserstoff	$9,9 \times 10^{-4}$
Kupfer	$4,8 \times 10^{-20}$ (?)
Quecksilber	$1,1 \times 10^{-16}$
Silber	$2,3 \times 10^{-17}$
Palladium	$1,5 \times 10^{-36}$

Jedoch fand man, dass die wirkliche Erklärung der scheinbaren Anomalien in den elektromotorischen Reihen in der variablen Anzahl der in der Lösung befindlichen Ionen zu suchen war. Nach dieser Theorie müsste die Stellung der Metalle in den Reihen in verschiedenen Lösungen sich verändern in Uebereinstimmung mit der Anzahl der Ionen des gegebenen Metalls, welches in der gegebenen Lösung bestehen kann.

Komplexe Ionen. Die unregelmässige Lage von Kupfer, Gold und Silber in Cyanid-Lösungen ist hier zum ersten Male erklärt. Gemäss dieser Ansicht giebt es sehr wenige metallische Ionen dieser Metalle in den Lösungen ihrer Cyanide. Z. B. trennt sich das Doppel-Cyanid von Gold und Kalium (Kalium-Gold-Cyanid) zuerst in ein positives Ion K (+)[2]) und ein negatives Ion $AuCy_2$ (—). Das letztere trennt sich auch in Uebereinstimmung mit dem »Massengesetz« in sehr geringem Masse in AuCy (±) und Cy (—), und das AgCy trennt sich ebenfalls nach demselben Massengesetz unendlich viel Mal in Au (+) und Cy (—). Die metallischen Gold-Ionen, welche auf diese Weise in unendlicher Anzahl in Cyanidlösungen vorhanden sind, sind die einzigen, welche durch osmotischen Druck gegen den Lösungsdruck wirken können. Daher wird durch den noch niederen osmotischen Druck der wenigen vorhandenen Gold-Ionen trotz des niederen Lösungsdruckes des Goldes das Potential des Goldes in Cyanid-Lösungen bedeutend hoch. Seine Löslichkeit ist also dadurch erklärt.

Jedoch zeigt ein hohes Potential nicht notwendigerweise die grosse Löslichkeit eines Metalles an; dasselbe kann in der That das Gegenteil anzeigen. Z. B. ist die elektromotorische Kraft in Kalium-Cyanid-Lösungen hoch; in Kalium-Sulfit-Lösungen aber ist sie noch höher, was in diesem Falle von der ausserordentlichen Unlöslichkeit des Silbersulphits herrührt. Diese ausserordentliche Unlöslichkeit des Silbersulfits reduziert die Anzahl der in der Lösung vorhandenen metallischen Silber-Ionen zu einem Minimum, vermindert den osmotischen Druck der Ionen und vermehrt daher die elektromotorische Kraft.

Die Erklärung dieser bemerkenswerten Ausnahmen, welche »die Regel bestätigen«, ist der Arbeit des Prof. Ostwald zu verdanken, der mehr als jeder andere die vorhandenen Lücken ausgefüllt und die durch die neuen Ansichten entstandenen Schwierigkeiten beseitigt hat.

Es ist ausser allem Zweifel, dass Gold, Silber und Kupfer in den Cyanidlösungen sich hauptsächlich mit Cy_2 zu elektronegativen Ionen $AuCy_2$ (—), $AgCy_2$ (—) und $CuCy_2$ (—) verbinden.

In Bezug auf Silber kann dieser Schluss thatsächlich aus Hittorf's früheren Experimenten gezogen werden und in Bezug auf Gold und Kupfer aus den schon beschriebenen Ostwald'schen Versuchen[3]). Diese Ionen sind von Ostwald als »komplexe Ionen« bezeichnet worden, um anzudeuten,

[1]) Elements of Electro-chemistry p. 228.

[2]) + bedeutet positiv geladen; — negativ geladen; ± neutral.

[3]) Siehe Christy, »The Solotion and Precipitation of the Cyanid of Gold«, Trans. XXVI, 758 et seq.

dass sie die Metalle in einer Verbindung enthalten, in welchen ihre gewöhnlichen chemischen Reaktionen gänzlich unwirksam sind. Es giebt noch andere solcher Verbindungen: die Thiosulfite von Gold und Silber, die Ferrocyanide und Ferricyanide, die Platinchloride etc., bei denen alle Reaktionen auf Gold, Silber, Eisen und Platin, die sie enthalten, fehlschlagen. Die alkalischen Schwefelhydrate vieler Metalle sind gleichfalls Beispiele dieser Thatsache.

Aus diesem Grunde ergeben alle gewöhnlichen Reagenzien keine Fällung des Goldes und Silbers aus ihren Cyanidlösungen. Daher verursacht auch der elektrische Strom einen Uebergang des elektronegativen Ions vom negativen zum positiven Pol oder der Anode, in der entgegengesetzten Richtung zu derjenigen, welche die Metalle gewöhnlich einschlagen, und nur die verhältnismässig wenigen elektropositiven Gold-Ionen, welche in der Lösung enthalten sind, wandern nach der Kathode oder der elektronegativen Elektrode des Fällungsgefässes. Wie ich schon in meiner vorher angeführten Schrift gezeigt habe, verzögert dies das elektrische Niederschlagen des Goldes aus den Cyanid-Lösungen. Dagegen fallen die Kalium-Ionen, indem sie ihre elektrische Ladung an die Kathode abgeben, das Gold aus der benachbarten Lösung. Nichtsdestoweniger verzögert die Wanderung der $Au\,Cy_2$ (—)-Ionen nach der Anode bedeutend das Niederschlagen des Goldes.

Um den grossen Unterschied in dem osmotischen Druck, der von den komplexen Ionen ausgeübt wird, im Vergleich zu jenem bei gewöhnlicher Trennung zu zeigen, seien die folgenden Beispiele aus der Arbeit Ostwald's und seiner Schüler angeführt:

Gewöhnliche Trennung wird dargestellt durch Lösungen von Chlorkalium, Kupfersulfat, Silbernitrat und Chlorwasserstoffsäure. Diese trennen sich in folgender Weise:

$KCl = K(+) + Cl(-)$, praktisch gänzlich getrennt bei $\frac{M}{10,000}$

$Cu\,SO_4 = Cu\,(+) + SO_4\,(-)$, » » » » $\frac{M}{10,000}$

$AgNO_3 = Ag\,(+) + NO_3\,(-)$, » » » » $\frac{M}{1,000}$

$H\,Cl = H\,(+) + Cl(-)$, » » » » $\frac{M}{100}$

Die obigen charakteristischen Fälle zeigen, dass der Grad der Trennung bei verschiedenen Salzen ausserordentlich variiert, aber bei vielen Substanzen, wie Silbernitrat und Chlorwasserstoffsäure, bei sehr mässigen Verdünnungen vollkommen ist.

Im Gegensatz hierzu betrachte man ein komplexes Ion, welches z. B. durch die Trennung von Kalium-Silber-Cyanid erzeugt worden ist. Nach einer Untersuchung von Morgan[4]) findet die Trennung in drei Stufen statt.

Von diesen ist die erste sehr vollkommen:

$KAg\,Cy_2\,(\pm) = K\,(+) + AgCy_2\,(-)$.

(Das letztere ist das »komplexe Ion«.)

Die zweite Stufe verläuft in geringerem Grade:

$Ag\,Cy_2\,(-) = AgCy\,(\pm) + Cy\,(-)$.

Die dritte erfolgt in unendlich kleinen Spuren:

$AgCy\,(\pm) = Ag\,(+) + Cy\,(-)$.

Für $\frac{M}{20}$ $KAg\,Cy_2$ zeigt Morgan, dass die erste Stufe fast vollständig ist; die zweite ist $2{,}76 \times 10^{-3}$ M = 5 % getrennt, die dritte zeigt Ag (+)-Ionen von $3{,}65 \times 10^{-11}$ M $= 3{,}65 \times 108 \times 1000 \times 10^{-11} = 3{,}94 \times 10^{-6}$ mg pro l; — d. h. es befinden sich nur etwa vier Millionstel eines Milligramms Silber in ionischem Zustande in einem Liter einer solchen Lösung.

Wir wollen dies mit der Trennung in einer $\frac{M}{20}$ $Ag\,NO_3$-Lösung vergleichen. Nach Morgan ist dieselbe 86,5 % getrennt, daher wird ein Liter einer solchen Lösung $0{,}865 \times 108 \times \frac{1000}{20} = 4{.}36 \times 10^3$ mg von Ag(+)-Ionen pro Liter enthalten.

Das Verhältnis der Silber-Ionen in Cyanidlösung zu denjenigen in der Nitratlösung ist daher:

$$\frac{4{.}36 \times 10^3}{3{.}94 \times 10^{-6}} = 1{,}11 \times 10^9.$$

Daher sind mehr als billionmal so viel Silber-Ionen in $\frac{M}{20}$ Silbernitrat als in Silbercyanid enthalten.

[4]) Zeitschr. für Phys. Chemie, Bd. XVII. S. 513.

Dies erklärt auf einmal die Ursache des grossen Unterschiedes zwischen dem osmotischen Druck der Silber-Ionen in der Nitrat- und in der Cyanidlösung und infolgedessen den Grund, warum die elektromotorische Kraft des Silbers in den Cyanidlösungen um so viel grösser ist. Kalium-Gold-Cyanid verhält sich ganz ähnlich wie Kalium-Silber-Cyanid. Ferner sollte man meinen, dass die Ionen nach dieser Ansicht sich nur bilden oder verschwinden können in unendlich kleinen Spuren, welche zur Erzeugung eines statischen Gleichgewichtszustandes genügen, wenn sie nicht paarweise positiv und negativ auftreten oder verschwinden, wie es bei dem beständigen Durchgang des Stromes durch die elektrolytische Zelle erfolgt. Aus diesem Grunde muss man für jede galvanische Zelle zwei Elektroden haben, eine, welche die elektrische Entladung der positiven Kathionen und eine, welche diejenige der negativen Anionen aufnimmt. Ohne diese beiden ist ein beständiger Strom unmöglich.

Betrachten wir z. B. die Daniell-Zelle. Ist der Lösungsdruck des Zinks P_1, der osmotische Druck der im Zinksulfat vorhandenen Zink-Ionen p_1, und sind die entsprechenden Werte für Kupfer P_2 und der im Kupfersulfat auftretenden Kupfer-Ionen p_2, so ist die elektromotorische Kraft des Zinks im Zinksulfat:

$$\pi_1 = \frac{0{,}0575}{2} \log \frac{P_1}{p_1}$$

und diejenige des Kupfers in Kupfersulfat:

$$\pi_2 = \frac{0{,}0575}{2} \log \frac{P_2}{p_2}.$$

Eins von beiden allein kann keinen beständigen Strom erzeugen, sondern nur eine statische Ladung der Ionen, welche eine weitere Wirkung verhindert; wenn sie aber in einem geschlossenen Stromkreis vereinigt sind, wie im Daniell-Element, so ergiebt sich ein Unterschied des Potentials wie folgt:

$$\pi = \pi_1 - \pi_2 = \frac{0{,}0575}{2} \left(\log \frac{P_1}{p_1} - \log \frac{P_2}{p_2}\right)$$

$$= \frac{0{,}0575}{2} \log \frac{P_1 \times p_2}{p_1 \times P_2}$$

Andrerseits würde in einer Konzentrationszelle mit irgend einem dieser Metalle (z. B. Kupferelektroden), von denen die eine in einer starken, die andere in einer schwachen Kupfersulfatlösung sich befindet, für die obige Formel sein: $P_1 = P_2$, und der einzige Unterschied würde in der verschiedenen Konzentration der Ionen p_1 und p_2 in der starken und schwachen Lösung bestehen.

Unter diesen Voraussetzungen ist in diesem Falle:

$$\pi = \frac{0{,}575}{2} \log \frac{p_2}{p_1}$$

Hier nimmt also augenscheinlich der Lösungsdruck des Metalles selbst keinen Anteil an der Erzeugung der elektromotorischen Kraft der Kombination. Diese beruht gänzlich auf der relativen Anzahl der in den starken und schwachen Lösungen vorhandenen Ionen. Die Lösung, welche die kleinere Anzahl der Ionen pro Volumen-Einheit enthält, wird dem Lösungsdruck des eingetauchten Metalls den geringeren Widerstand entgegensetzen, und das eine Metall wird aufgelost, das andere gefällt.

Der obige Umriss giebt nur einen kurzen summarischen Ueberblick über die kühnsten und tiefsten Schlüsse, welche auf einem der wichtigsten Gebiete der physikalischen Chemie gezogen worden sind. Man kann vielleicht annehmen, dass die bisher erreichten Schlüsse beendigt sind. Sie ruhen jedoch auf einer so festen Grundlage experimenteller Arbeit und erklären so viel, dass es andererseits unerklärlich ist, dass sie soviel Wahrheit enthalten. Die Einzelheiten werden wahrscheinlich ganz anders, als wie wir erwarten, erfullt werden; aber der grosse Teil scheint gewinnbringend zu sein. Die Wichtigkeit dieser neuen Ansichten beim Studium der chemischen Geologie und der Fallung der Metalle in jedem Zweige der Metallurgie und in allen Gebieten der praktischen Chemie ist in ausserordentlichem Masse gewürdigt und benutzt worden. Es ist nicht zu viel gesagt, dass die ionische Wirkung das ganze Pflanzen- und Tierleben ausmacht, und dass die neuen Ansichten eine Revolution in dem Studium der physikalischen Chemie, Biologie, Pathologie und Therapeutik hervorrufen werden. Auf jedem Gebiete der Physik, auf das sie angewandt wurden, haben sie wie ein Garmittel gewirkt, und Bände sprechen für ihre Anwendbarkeit und Fruchtbarkeit.[5])

Einwendungen gegen die neue elektrolytische Theorie. Die obigen Theorien sind von Seiten tüchtiger Chemiker und Physiker nicht ohne Widerspruch aufgenommen worden. Viele der ersten Gegner

[5]) Diejenigen, welche sich für diese Ideen interessieren, finden diesen Gegenstand behandelt in: Ostwald's Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, Leipzig, 1896 (1150 S.): seine Chemische Energie, Leipzig, 1893 (1090 S.) und Nernst's Theoretische Chemie, Stuttgart 1893 (580 S.).

sind überwunden worden, und Punkt für Punkt ist gegen den härtesten Widerspruch gewonnen worden. Aber noch immer sind schwerwiegende Gegner im Felde. Die englische Schule, welche von Pickering mit seiner »Hydrat-Theorie« geführt wird, widersetzt sich aufs hartnäckigste der neuen Theorie der »Dissociation«. Andere, wie Crampton in England und Bucherer in Deutschland, haben im Gegensatz zu der »Dissociations«-Theorie die »Associations-Theorie« vorgeschlagen. Die Schlacht wogt noch immer. Während der Ausgang derselben im wesentlichen sicherlich zu Gunsten der neuen Ansichten sein wird, wird es augenscheinlich kaum ausbleiben, dass über gewisse wenige, aber wichtige Punkte ein Einverständnis zustande kommt.

Es muss bemerkt werden, dass die Anhänger der Trennungstheorie in toto die Wirkung des gelösten Körpers vernachlässigen. Früher richteten die Chemiker ihr Augenmerk auf die geheimnisvolle Kraft des Solventen, um irgend eine zweifelhafte Frage aufzuklären. Die neuen Theoretiker ignorieren den Solventen gänzlich. Sie haben angenommen, dass der Solvent nicht imstande ist, Dissociation und Elektrolyse hervorzurufen. Sie nehmen sie einfach an aus der Natur eines Vacuums, in welchen die Ionen frei expandieren können, und ferner wird alles aus dem Druck der Ionen und nicht aus dem Medium hergeleitet.

Jedoch sind schon Anzeichen der Reaktion vorhanden. Es ist bemerkt worden, dass nicht alle Salze in Elektrolyte umgewandelt werden können. Einige sind in dieser Hinsicht fast unwirksam. Mit andern Worten: nicht alle Flüssigkeiten können Vacua werden, in denen sich die Ionen verflüchtigen können. Die Thatsache genügt allein, um zu zeigen, dass die Natur des Solventen nicht ohne Einfluss auf die Diccociation ist.

Ausserdem wandte man ein, dass die meisten der Solventen, welche zur Elektrolyse geeignet sind, Sauerstoff enthalten, und dass diejenigen, welche die grösste Kraft besitzen, auch den meisten Sauerstoff enthalten. Darauf nahm man an, dass höchstwahrscheinlich der Sauerstoff eher vierwertig ist als zweiwertig, wie man gewöhnlich annimmt. Die Thatsache, dass Kohle, welche stets vierwertig ist, sich mit Sauerstoff zu Kohlenmonoxid (CO) verbindet, begünstigt diese Ansicht. Wenn Sauerstoff wenigstens potential als vierwertig angesehen wird, ist auf einmal eine Erklärung für die wohlbekannten Veränderungen im Krystallwasser der Salze gefunden; desgl. für Pickering's bemerkenswerten Reihen der »Hydrate«; aber schliesslich tritt der Gedanke auf: »Können die Ionen nicht bloss eine Trennung des gelösten Salzes, sondern auch eine Verbindung der getrennten Ionen mit einem oder mehreren Wassermolekülen sein?«

Man nahm zuerst an, dass alle Solventen, welche Elektrolyte bilden können, Sauerstoff enthielten. Dies wurde jedoch durch Ostwald's Entdeckung widerlegt, dass verflüssigtes Ammoniak (NH_3), ein Nichtleiter, leitungsfähig wird, wenn Salze in ihr gelöst werden. Dies bewies, dass die ionisierende Kraft nicht aus der Anwesenheit von Sauerstoff entsprang. Von Bruehl[6]) wurde jedoch darauf hingewiesen, dass der Stickstoff in NH_3 ebenso wie der Sauerstoff zwei freie Wertigkeiten hat, welche wie jener Ionisation hervorrufen können. Er sagt voraus, dass das verflüssigte anhydrische HCN, ebenso wie PCl_3 und $AsCl_3$, aus ähnlichen Gründen ähnliche Wirkungen haben werde. Nernst[7]) hat ebenfalls auf das eigentümliche Verhältnis zwischen der trennenden Kraft der Solventen und ihrer dielektrischen Konstanten hingewiesen. Letztere sind für einige Solventen in folgender Tabelle zusammengestellt:

Dielektrische Konstanten (Nernst).

Gase	1,00
Kohlenwasserstoffe	1,7 bis 2,6
CS_2	2,6
Aether	4,1
Ester	6,9
Essigsäure	9,7
Alkohol	26,0
Wasser	80,00

Diese Reihe kann beinahe dazu dienen, die relativ trennende Kraft dieser Substanzen zu zeigen.

Thüring[8]) hat ebenfalls auf den bemerkenswerten Unterschied der dielektrischen Konstanten zwischen Wasser und Eis hingewiesen; diejenige des Wassers beträgt nämlich bei 0° C. 79,46 und jene des Eises bei 2° C. nur 3,36. Er giebt auch als Konstante der flüssigen Essigsäure 10,30 und für feste 2,79 an. In allen diesen Fällen vermehrte sich die trennende Kraft mit der dielektrischen Konstanten.

Es scheint daher, als ob die Anhänger der Trennungstheorie die Wirkung des Solventen zu sehr ignoriert haben und als ob erstere in die zuletzt erwähnte Theorie eingeschlossen werden müsste. Warum sollte

[6]) Z. f. Phys. Ch., XXVII., 319 (1898).
[7]) Z. f. Phys. Ch., XIV., 622 (1894).
[8]) Z. f. Phys. Ch., XIV, 286 (1894).

auch die Wirkung des Solventen vernachlässigt werden? Seine chemische Wirkung ist zwar sehr gering, aber wenn man die Wirkung (in verdünnten Lösungen) seiner verhältnismässig grossen Masse in Rechnung zieht: erklärt dies nicht, warum verdünnte Lösungen mehr getrennt werden als starke? In der letzteren behält die Kohäsion des festen Körpers, selbst wenn er gelöst ist, noch eine gewisse Wirkung; aber da die Masse des Salzes sich verringert und diejenige des Solventen sich vermehrt, so ersetzt der letztere durch seine Masse, was ihm an Intensität fehlt.

Wenn der Solvent ohne Wirkung ist, warum verursacht nicht der Lösungsdruck der Metalle, dass diese sich ebenso frei in einem Vacuum oder in der Luft ionisieren? Und warum sollte ein Solvent wirksam und der andere es nicht sein?

Der Streit über die Trennungstheorie wurde in England besonders heftig geführt in der Zeitschrift »Nature«[9]), welche im Jahre 1897 herausgegeben wurde.

Man kann den Streit kaum ohne das Gefühl lesen, dass die Dissociationstheorie im ganzen die bessere ist. Aber die Anhänger der Association, von Pickering geführt, haben nicht ganz Unrecht. Pickering führt einen sehr bemerkenswerten Versuch an. Er sagt, dass, wenn eine Lösung von Propyl-Alkohol in Wasser in eine halbdurchlässige Membran gebracht wird, das äussere Wasser durch die Membran in das Innere derselben hindurchgeht. Dies scheint zu beweisen, dass die Membran für Wasser, aber nicht für Propyl-Alkohol durchlässig ist. Er fügt jedoch hinzu, wenn das Gefäss in Propyl-Alkohol eingetaucht wird, tritt der letztere durch die Membran in das Gefäss ein, während das Wasser nicht austreten kann. Dies würde wiederum beweisen, dass die Membran für Propyl-Alkohol, aber nicht für Wasser durchlässig ist. Er betrachtet dies als eine reduktio ad absurdum. Wetham aber weist darauf hin, dass dieses Experiment dahin ausgelegt werden kann, dass die Membran entweder für Wasser oder für Propyl-Alkohol durchlässig ist, aber nicht für ihre associerten Molekule oder für die Lösung des einen in dem anderen.

[9]) Nature, vol. LV, Dr. H. E. Armstrong, p. 78, gegen; Prof. O. J. Lodge, p. 151, dafür; W. C. D. Wetham, für, p. 152: Spencer Pickering, gegen, p. 223; Lord Raleigh, p. 253, für; Lord Kelvin, p. 273, agnostisch, wenn nicht ganz skeptisch; Prof. J. Willard Gibbes, p. 461, für, antwortet auf einige von Lord Kelvins Einwendungen; W. C. D. Wetham, p. 606, für, antwortet Pickering. Der Streit ist fortgesetzt in »Nature«, vol. LVI, p. 29.

Wetham weist auch darauf hin, dass die Annahme, die Ionen seien von einander getrennt, in keiner Weise der Annahme widerspricht, dass sie wirklich in irgend einer bis jetzt unbekannten Weise mit dem Solventen verbunden sind.

Lord Kelvin (loc. cit. p. 273) nimmt eine agnostische, wenn nicht zweifelhafte Stellung ein Nach Anführung des Problems vom osmotischen Druck sagt er:

»Keine Molekular-Theorie kann uns für Zucker, gewöhnliches Salz oder Alkohol, welche in Wasser gelöst sind, sagen, welches der wahre osmotische Druck gegen eine nur für Wasser durchlässige Membran ist, ohne Gesetze in Rechnung zu ziehen, die uns gegenwärtig noch unbekannt sind und ohne die drei Sätze der gegenseitigen Anziehung oder Abstossung zu betrachten: 1. zwischen den Molekülen der gelösten Substanz, 2. zwischen den Molekülen des Wassers und 3. zwischen den Molekülen der gelösten Substanz und denjenigen des Wassers.«

Er folgert dies mit einer Warnung gegen die ungebührliche Hast, theoretische Ansichten anzunehmen, welche noch der Debatte offenstehen.

Auf Seite 461 (loc. cit.) zeigt Prof. J. Willard Gibbes, dass man in dem von Lord Kelvin angeführten Falle für verdünnte Lösungen, in welchen das Verhältnis der Dichtigkeit und des Druckes der gelösten Substanz gleich dem eines Gases ist, nur notwendigerweise eine einzige numerische Konstante dem Verhältnis zwischen der Dichtigkeit und dem osmotischen Druck hinzuzufügen braucht, um das Problem zu lösen.

Man muss sich erinnern, dass die grössten Erfolge der neuen Theorie nur bei verdünnten Lösungen gezeitigt worden sind; eine vollständige Theorie der Lösungen aber muss alle Zustände von der verdünnten Lösung bis zur gesättigten und zum festen Körper mit ihren verschiedenen Hydraten enthalten.

Bei der Beschreibung der Annahmen in der neuen Theorie der ionischen Trennung sagt Le Blanc:[10])

»Die Teilchen, welche durch die Trennung (die Ionen) entstehen, sind elektrisch geladen und enthalten äquivalente Beträge von positiver und negativer Elektrizität. Natürlich muss man fragen: Woher kommen diese plötzlichen elektrischen Ladungen? Sie scheinen aus nichts hervorgerufen zu sein. Eine befriedigende Antwort ist nicht schwer zu geben. Bekanntlich verbinden sich metallisches Kalium und Jod zu Jodkalium. Dabei wird

[10]) Le Blanc, Elements of Electro-chemistry, p. 60.

Wärme erzeugt, welche beweist, dass die beiden Körper in einen Zustand übergangen sind, in welchem sie weniger Energie als vorher enthalten. Ein gewisser Betrag von chemischer Energie bleibt aber zweifellos noch zurück, und wenn das Salz in Wasser gelöst wird, verwandelt sich der grössere Teil dieser chemischen Energie in elektrische, durch den Einfluss des Solventen. Diese Energie ist in den Ladungen der Ionen aufgespeichert. Das Kalium-Ion ist positiv, das Jod-Ion negativ elektrisch. Mit Hilfe des elektrischen Stromes kann man diesen Ionen die Energie in Form von Elektrizität zuführen, welche notwendig ist, um ihnen die Energie zu verleihen, welche sie ursprünglich als Elemente besassen. In solchem Falle trennen sie sich in der gewöhnlichen molekularen Form an den Elektroden.«

Es muss bemerkt werden, dass Le Blanc in dieser Erklärung der Art der Bildung der Ionen auf Grund der Dissoziations-Hypothese den Ausdruck gebraucht: »durch den Einfluss der Solventen«. D. h., er scheint es für notwendig zu halten, diesen Einfluss bei dieser Aufgabe in Rechnung zu ziehen. Er macht aber keinen Versuch, um zu zeigen, wie er wirkt. Wenn es jedoch möglich ist, solche starke Verwandtschaften, wie die von Kalium und Chlor oder sogar Kalium und Jod, dadurch zu verändern, dass die chemische Energie in elektrische umgewandelt wird, so ist eine solche Wirkung sicherlich des eingehendsten Studiums wert.

Ich bin fest überzeugt, dass der nächste grosse Fortschritt erfolgen wird, wenn die Wirkung des Solventen eingehender untersucht sein wird. Aber so lange man noch glaubt, dass die Assoziation oder lose Vereinigung der Wassermoleküle mit den getrennten Ionen eine wichtige, aber bis jetzt noch unbekannte Rolle in der Elektrolyse spielt, werde ich im Folgenden in Ermangelung eines besseren Systems[11]) die Methode der Nomenklatur anwenden, welche bereits fur die Ionen in Gebrauch ist.

[11]) H. C. Jones, Z. f. phys. Ch., XIV, 346, giebt einige interessante Bestimmungen der EMF der Verbindung Ag, $AgNO_3$ Aq, $AgNO_3$, Ethyl-Alkohol, Ag, welche zu zeigen scheint, dass der Lösungsdruck P für eine bestimmte Temperatur keine Konstante, aber auch eine Funktion des Solventen sein kann.

Siehe auch J. J. Thompson, Phil. Mag., XXXVI, 320, über die Wirkung der Dielektrizität, welche durch ihre Induktion Trennung hervorruft.

Für andere Versuche zur Erklärung des Einflusses des Solventen s. Bredig, Z. f. phy. Ch., IV, 444 (1889), »Kinetische Natur des osmotischen Druckes«; desgl. Noyes, Id. V, 53 (1890), u. Kistiakowsky, Id., VI., 115 (1890), »Spezif. Anziehungen in Salzlösungen«.

II. Methoden, welche bei dieser Untersuchung in Anwendung sind.

Bei der Betrachtung der Mittel, welche zur Bestimmung der relativen Affinitäten der Metalle für Cyanid-Lösungen dienen, kam ich seit langem zu dem Schluss, dass die Bestimmung der relativen elektromotorischen Kräfte der Metalle in Lösungen von verschiedenen Konzentrationen die einfachste und sicherste Methode ist. Denn genau betrachtet, zeigt sie das thatsächliche Bestreben der Metalle, sich zu lösen. Die ersten Versuche in dieser Richtung machte ich im August 1896. Damals führte ich eine grosse Anzahl vorläufiger Bestimmungen aus, deren Resultate ich in einer Vorlesung am 1. Februar 1897 der California Academy of Sciences in San Francisco mitteilte. Die in einer in der nächsten Fortsetzung dargestellten Kurven wurden vor 300 Zuhörern durch ein Stereoskop auf einen Schirm projeziert.

Die Resultate dieser Experimente haben mich ausserordentlich überrascht, als ich bemerkte, welche anscheinend geringe Ursachen grosse Veränderungen in der elektromotorischen Kraft desselben Metalles hervorzurufen imstande waren. Die grosse Feinheit der Methode war die Hauptursache, welche ihre Anwendung erschwerte, während sie zugleich getreu die Thatsachen wiedergab, wie sie in der Natur bestehen.

Zu diesen Bestimmungen sind zwei Methoden angewandt worden; die erste ist diejenige, welche ich der Kürze halber die »Deflektionsmethode« genannt habe, die andere ist die Kompensations«- oder »Null«-Methode von Poggendorf.

In jedem Falle wird eine elektrolytische Zelle mit 2 Elektroden konstruiert, von denen jede in eine besondere Lösung taucht. Die eine, welche aus dem zu untersuchenden Metall besteht, wird von einer mit einem Galvanometer elektrisch verbundenen Platin-Zange gehalten und taucht in ein Gefäss, das die Cyanid-Lösung von gegebener Stärke enthält. Die andere war in allen Fällen die »Normal-Elektrode« von Prof. Ostwald, welche aus Quecksilber besteht und mit dem Galvanometer durch einen mit Glas umgebenen Platindraht verbunden ist. Die Oberfläche des Quecksilbers ist mit einer mehrzölligen Schicht von Chlorquecksilber und einer Lösung von Chlorkalium von einem Gramm-Molekul $\frac{M}{1}$ bedeckt (in diesem Falle also eine Normal-Lösung).

Die beiden die Elektroden enthaltenden Gefässe sind, wie Fig. 30 zeigt, durch das

Rohr C und den Siphon D verbunden; letzterer ist mit einer $\frac{M}{1}$ KCl-Lösung, wie jene in der Normal-Elektrode, angefüllt. Ich habe ein kleines Rohr E hinzugefügt, das gewöhnlich mit einem Korken verschlossen ist, um die Lösung im Siphon D durch frische KCl-Lösung zu ersetzen, wodurch die Diffusion der Cyanid-Lösung durch die letztere rückwärts zur Normal-Elektrode verhindert wird. Aus demselben Grunde liegt die Normal-Elektrode etwas höher, als wie die Figur zeigt, so dass jede zufällige Einwirkung des Siphons auf die Normal-Elektrode eher vermieden wird.

Der Zweck der Ostwald'schen Normal-Elektrode ist der, dass eine nicht polarisationsfähige Elektrode in einer Lösung von bekannter Stärke und elektromotorischer Kraft vorhanden ist. Diese wird bestimmt bei — 0,560 Volt, d. h. bei einer Normal-Elektrode suchen die Quecksilber-Ionen sich auf der Oberfläche des Quecksilbers abzusetzen und die Lösung ist daher in Bezug auf das Metall mit 0,560 Volt negativ, d. h. der positive Strom strebt durch die

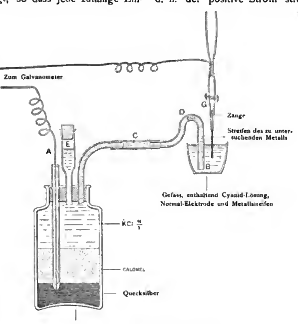


Fig. 30. Ostwald's Normalelektrode.

Lösung nach dem Quecksilber hindurchzufliessen, welches positiv elektrisch wird, während die Lösung selbst negativ elektrisch wird. Wenn wir nun die geringe elektromotorische Kraft, welche aus der Berührung der beiden Flussigkeiten entsteht, vernachlässigen, so ist die resultierende elektromotorische Kraft der vereinigten Zellen gleich der algebraischen Summe der an den beiden Elektroden wirksamen elektromotorischen Kräfte. Wenn wir daher 0,560 Volt von der EMF der Zelle subtrahieren, so erhält man die EMF des zu untersuchenden Metalls. Das algebraische Zeichen deutet die Richtung des positiven Stromes an.

Die Deflektions-Methode. Diese Methode ist besonders für die ersten überschlägigen Untersuchungen von grossen Materialmengen geeignet. Bei geeigneten Verhältnissen giebt sie nicht weniger zuverlässige Resultate als die Null-Methode; sie hat ausserdem gegenüber der letzteren den grossen Vorteil, dass die raschen Schwankungen der elektromotorischen Kraft, so wie sie entstehen, beobachtet werden können.

Diese Methode ist in Fig. 31 schematisch dargestellt. B ist die die Cyanid-Lösung und das zu untersuchende Metall M enthaltende Zelle; NE ist Ostwald's Normal-Elektrode; R ist ein Widerstand, der bei den Ver-

suchen zwischen 30000 und 200000 Ohm variiert; G ist ein Wiedemann-Spiegel-Galvanometer; K ein Schalt-Apparat und C ein Commutator.

Der Galvanometer wurde kalibriert dadurch, dass man die Zellen B und NE durch eine Latimer-Clark-Zelle ersetzte, welche nach Ostwald's Anweisungen hergestellt war, und man die Deflektion notierte, welche durch seine Spannung infolge des gegebenen Widerstandes von 30000—200000 Ohm erzeugt wurde. Die Spannung wurde für EMK = 1,438 — 0,001 × (t° — 15° C) Volt angenommen.

Die meisten Konzentrationen des Kalium-Cyanids waren $\frac{M}{1}$ (ein Gramm-Molekül 65 g pro Liter oder 6,5 %) oder vielfache Bruchteile in Zehnteln. So wurde folgende Reihe vielfach gebraucht: $\frac{M}{1}$, $\frac{M}{10}$, $\frac{M}{100}$, $\frac{M}{1000}$, $\frac{M}{10\,000}$, $\frac{M}{100\,000}$, $\frac{M}{1\,000\,000}$.

Da hier ein beträchtlicher Unterschied in der Art der angewandten Aufzeichnung vorhanden ist und daraus viel Verwirrung hervorgeht, so möge in dieser Arbeit die folgende Methode der Aufzeichnung angewandt werden: Wir werden die Bewegung der positiven Ionen durch die Lösung verfolgen, und die Art der Aufzeichnung wird ganz von jener abhängen. Wenn die Bewegung des positiven Ions in der Lösung vom Metall zur Lösung erfolgt, so möge das Metall als elektropositiv bezeichnet werden, weil es an die Lösung positive

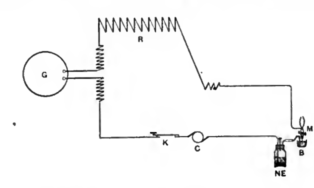


Fig. 31.
B = Zelle, die Cyanidlösung enthaltend. M = das zu untersuchende Metall. NE = Ostwald's Normal-Elektrode. R = Widerstand von 30000 bis 200000 Ohm. G = Wiedemanns Spiegelgalvanometer. K = Stromunterbrecher.

Ionen abgiebt und die Lösung positiv elektrisch macht, wobei es gleichzeitig negativ elektrisch wird. Dies erfolgt z. B. bei Zink in einer Lösung von Zinksulfat. Wenn dagegen die Lösung an das eingetauchte Metall positive Ionen abgiebt, wie z. B. bei Kupfer in einer Lösung von Kupfersulfat, so möge das Metall als elektronegativ bezeichnet werden, denn dieses macht die Lösung, in welcher das Metall eintaucht, elektronegativ, wird aber selbst gleichzeitig positiv elektrisch. Das Quecksilber in Ostwald's Normalelektrode ist ein weiteres Beispiel. Das + oder — Zeichen deutet hier die Richtung der ionischen Bewegung an und zeigt einfach, ob das gegebene positive Ion bestrebt ist, vom Metall in die Lösung oder aus der Lösung nach dem Metall zu wandern; d. h. ob der »Lösungsdruck« des Metalles grösser oder kleiner ist, als der osmotische Druck der in der Lösung befindlichen Ionen.[12])

Wenn nun ein elektropositives und ein elektronegatives Metall vereinigt sind, so ist die Richtung der Bewegung beider Ionen durch die Lösung dieselbe, und die elektromotorische Kraft der Kombination ist die arithmetische Summe derjenigen der Ingredienzien. Wenn zwei elektropositive oder zwei elektronegative Metalle mit einander verbunden sind, so sind die Ionen bestrebt, durch die Lösung in entgegengesetzten Richtungen zu fliessen; daher ist die elektromotorische Kraft der Kombination gleich der arithmetischen Differenz der einzelnen elektromotorischen Kräfte, wobei die Richtung

[12]) In Bezug auf die Anionen haben das + und — Zeichen die entgegengesetzte Bedeutung.

der Bewegung und infolgedessen das Zeichen diejenige der grösseren ist.

Bei Kombinationen, in denen die Ostwald'sche Normalelektrode ein Glied ist, kennt man die Grösse und die Richtung der einen elektromotorischen Kraft, und wenn wir daher jene der Kombination messen, so ist es leicht, diejenige der andern zu berechnen (wobei man die durch die Berührung mit der Lösung entstehende elektromotorische Kraft vernachlässigt).[18])

Wenn in Bezug auf die Normal-Elektrode Aluminium in einer $\frac{M}{1}$ Lösung von KCy eine EMK $= + 1{,}55$ Volt giebt, — d. h. wenn der Strom vom Aluminium nach dem Quecksilber fliesst, (dasselbe ist der Fall beim Quecksilber) — so folgt, dass die EMK des Aluminiums in $\frac{M}{1}$ KCy sein wird $+ 1{,}55 - 0{,}560 = + 0{,}99$ Volt.

Wenn ein Streifen von amalgamiertem Zink unter ähnlichen Bedingungen eine Spannung von $+ 1{,}49$ Volt giebt, so wird die EMK des amalgamierten Zinks in einer $\frac{M}{1}$ KCy Lösung sein gleich

$+ 1{,}49 - 0{,}560 = + 0{,}93$ Volt.

Bei der Ausführung dieser Bestimmungen muss man augenscheinlich von der Thatsache ausgehen, dass, wenn wenige Ionen des gegebenen Metalls in der Lösung anfangs vorhanden sind, die Zuführung einer geringen Anzahl grosse Veränderungen im Werte der EMK hervorrufen werden.

Denn aus log $\frac{P}{p}$ ist deutlich zu ersehen, dass, da P constant ist (für eine bestimmte Temperatur), der Wert gänzlich von p abhängt, und je kleiner p ist, desto grösser wird die Wirkung sein, welche durch kleine Veränderungen in p hervorgerufen wird. Daher wird es unmöglich sein, konstante Werte für die EMK zu erhalten, wenn nicht der Wert von p fast konstant ist, d. h. wenn die Lösung mit Ionen bei der gegebenen Temperatur gesättigt ist. Dies ist der Fall bei der Normal-Elektrode, wo das Quecksilber sich in einer gesättigten Lösung von Chlorquecksilber befindet. Das Quecksilber ist so mit seinen Ionen im Gleichgewicht, und es resultiert daraus eine konstante EMK.

Um bei Cyanidlösungen vollkommen konstante Ergebnisse zu erlangen, müsste man notwendigerweise die Lösung mit dem Cyanid des in Frage kommenden Metalls sättigen. Während man dadurch wohl eine sehr befriedigende elektromotorische Reihe erhalten würde, erzielt man jedoch kein Mass der Wirkung der ungesättigten Lösung, gerade wie bei der Einwirkung auf die Erze. Wir müssen daher mit Ergebnissen zufrieden sein, die nicht ganz übereinstimmend sind und die besten aus einer grossen Anzahl Bestimmungen herausnehmen.

Die angewandten Metallstreifen wurden stets mit Sandpapier abgerieben, gekühlt und mit einem Platindraht berührt, um jede Elektrizität abzuleiten, mit denen sie beim Polieren geladen sein konnten.

(Fortsetzung folgt.)

[18]) Dies verursacht, ausser bei grossen Unterschieden in den Konzentrationen der Lösungen, wie gezeigt worden ist, einen Fehler von nur einigen Tausendstel oder Hundertstel Volt.

DER NEUE EDISON-AKKUMULATOR.

Auf keinem Gebiete der Technik sind grössere Anstrengungen gemacht worden und ist mehr Arbeit und Geist aufgeboten worden, Vollkommenes zu erreichen, als auf dem der Akkumulatoren. Und wenn man den heutigen Stand des Akkumulatorenbaues näher betrachtet, so muss man gestehen, dass im Prinzip eigentlich nicht viel Neues hinzugekommen ist. Unter den vielen Erfindungen, welche in jüngster Zeit auf dem Gebiete des Akkumulatorenbaues gemacht worden, hat der Akkumulator von Edison, der nach Auffassung des Erfinders bedeutende Vorzüge vor den übrigen Typen haben soll, ganz besondere Spannung in Fachkreisen hervorgerufen, und wir geben nachstehend das Wissenswerte über ihn nach einem Vortrage von Dr. A. E. Kenelly wieder.

Bei der Konstruktion seines Akkumulators ging Edison von folgenden Gesichtspunkten aus: 1. grosse Fähigkeit zur Aufspeicherung elektrischer Energie; 2. schnelle Ladung und Entladung; 3. Widerstandsfähigkeit gegen unsachgemässe Behandlung; 4. keine Abnutzung im Betriebe; 5. Billigkeit. Edison verwendet als Anode Eisen und als

Kathode ein Superoxyd des Nickels, das wahrscheinlich von der Zusammensetzung NiO_2 ist. Der Elektrolyt ist Kalilauge mit einem Kaliumhydroxydgehalt von 10—40 %. Die mittlere Entladungsspannung beträgt unmittelbar nach erfolgter Entladung 1,5 Volt, die mittlere Spannung bei voller Entladung etwa 1,1 Volt, die normale Stromdichte gleich 0,93 Amp. pro dm^2 Oberfläche und die Kapazität 30,85 Wattstunden pro kg Zellengewicht.

Während also das Gewicht eines Bleiakkumulators etwa 75,5 bis 113,4 kg pro Kilowattstunde beträgt, beläuft sich das Gewicht des Edison'schen Akkumulators nur auf 32,4 kg pro Kilowattstunde, welche einer Energiemenge entsprechen, die hinreicht, sein Eigengewicht etwa 11,26 km in vertikaler Richung zu heben. Die mittlere Energie bei der Entladung beträgt 8,82 Watt pro kg Zellengewicht bei einer normalen Entladungsdauer von 3½ Stunden. Die Entladung der Zelle dauert daher bei einer verhältnismässig hohen Stromdichte ungefähr 1 Stunde bei einer Energie von 26,46 Watt pro kg Zellengewicht.

Die Stromdichten sind bei Ladung und Entladung gleich, woraus sich ergiebt, dass der Akkumulator bei der gewöhnlichen Stromdichte in ca. 3½ oder bei einer höheren in einer Stunde geladen werden kann, ohne dass eine merkliche Abnutzung eintritt.

Aeusserlich sehen die positiven wie die negativen Platten einander sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch durch die chemische Zusammensetzung der Füllmasse. Die Platten selbst bestehen aus einer Stahlplatte von 0,61 mm Dicke, welche durch entsprechende Aussparungen ein gitterförmiges Aussehen erhält. Jede Platte enthält 3 Reihen von 8 rechteckigen Oeffnungen oder Felder, welche zur Aufnahme der Füllmasse mit einem flachen Behälter versehen sind. Die Füllmasse selbst wird in rechteckige Tafeln geformt, welche der Grösse nach den Feldern des Gitters entsprechen. Jede dieser Tafeln wird von einer flachen durchlöcherten Büchse aus vernickelten 0,075 mm starken Tiegel-Gussstahlblech fest umschlossen. Diese Büchsen passen genau in die Oeffnungen des gleichfalls vernickelten Stahlgitters und werden mit diesem zusammen durch hydraulischen Druck zusammengepresst, wodurch sowohl ein dichter Verschluss der Büchsen als auch ein fester Zusammenhang zwischen Gitter und Büchsen erzielt wird.

Die fertige Platte hat eine Gitterdicke von 0,56 mm und eine Felderdicke von 2,5 mm im Maximum.

Die positiven Massetafeln bestehen aus einer Mischung von einer durch einen besonderen chemischen Prozess gewonnenen Eisenverbindung in fein verteiltem Zustande und einer gleichen Menge von Graphitblättchen, welche in einer Form unter hydraulischem Druck zu Tafeln gepresst wird. Die Oberfläche dieser Tafeln beträgt 7,6 × 1,27 cm.

Die negativen Tafeln bestehen aus einer Mischung einer Nickelverbindung mit einer gleichen Menge Graphitblättchen, welche gleichfalls in einer Form zu Tafeln gepresst werden. Hierauf werden eine gewisse Anzahl von positiven und negativen Platten zusammengestellt und von einander nur durch eine dünne, mit Oeffnungen versehene Hartgummiplatte getrennt. Diese zusammengesetzten Platten werden alsdann in die Zelle gebracht, welche den Elektrolyten, also hier die Kalilösung, enthält. Der Strom wird, wie bei allen Akkumulatoren, am positiven Pol eingeleitet. Der chemische Prozess ist hierbei folgender: Die Eisenverbindung wird zu schwammigem metallischem Eisen reduziert; der Strom leitet den Sauerstoff durch die Elektrolyten nach der Nickelverbindung und führt das Superoxyd NiO_2 in eine, die höhere Oxydationsstufe über. Bei der Entladung fliesst der Strom vom positiven Pol durch den äusseren Stromkreis nach dem negativen Pol und dann durch die Lösung nach der negativen Superoxydplatte. Die Wanderung des Sauerstoffs erfolgt also alsdann in entgegengesetzter Richtung, wobei eine Reduktion des Superoxyds und eine Oxydation des Eisens eintritt.

Die Edison'sche Zelle kann als Sauerstoff-Uebertrager betrachtet werden, da der Sauerstoff während der Ladung vom Eisen nach dem Nickel wandert und bei der Entladung nach dem Eisen wieder zurückkehrt. Dadurch unterscheidet sich der Edison'sche Akkumulator von dem Bleiakkumulator. Hier erfolgt die Ueberführung des Sauerstoffs bei der Entladung nicht ohne weiteres vom Superoxyd zum Blei, sondern die verdünnte Schwefelsäureflüssigkeit wird, theoretisch wenigstens, in reines Wasser umgewandelt. Natürlich darf ein Akkumulator praktisch nicht so weit entladen werden, dass die gesamte Säure aufgebraucht wird, sondern es muss stets ein Ueberschuss von Säure vorhanden sein.

Bekanntlich kommen auf je 445 g wirksame Masse bei beiden Platten 196 g Schwefelsäure, d. h. 44 % des Gewichts der wirksamen Masse; in der Praxis beträgt sogar das zulässige Gewicht der Schwefelsäure etwa die Hälfte desjenigen der wirksamen Masse.

Bei den neuen Edison'schen Akkumulatoren hat die Kaliumhydroxydlösung nur die Aufgabe, die Ueberfuhrung der Sauerstoff-Ionen in den entsprechenden Richtungen zu vermitteln.

Da also hier die Kaliumhydroxydlösung eine wesentlich andere Funktion zu erfüllen hat, braucht die Menge der Lösung nur so gross zu sein, als mechanische Ansprüche in Frage kommen. Edison nimmt an, dass das Gewicht der Lösung ungefähr 20% des Plattengewichts oder ca. 14% des Zellengewichts betragen wird. Der neue Akkumulator kann genau in derselben Weise wie ein Trockenelement behandelt werden. Da es leicht vorkommen kann, dass beim Laden Lösung durch Vergasung verloren geben kann und der Verlust an Lösung einen Verlust an wirksamer Oberfläche nach sich zieht, so muss man in die Zellen erforderlichenfalls Wasser nachfüllen. Das spezifische Gewicht des Elektrolyten wird dadurch nur unwesentlich beeinträchtigt.

Bei der Leitung, d. h. bei der Aufnahme von Sauerstoff, tritt bei dem neuen Akkumulator ein Zusammenziehen der Eisentafeln und ein Ausdehnen der Nickeltafeln ein, während bei der Entladung die Platten sich umgekehrt verhalten. Dies hat zur Folge, dass stets der elektrische Kontakt gesichert bleibt. Auch ist wohl klar, dass der Flüssigkeitsstand des Elektrolyten in keiner Weise beeinflusst wird.

Ein sehr wesentlicher Vorteil dürfte darin bestehen, dass der neue Akkumulator Temperaturveränderungen, selbst sehr niedrige Temperaturen, ohne Schaden ertragen kann.

Ferner ist der Elektrolyt von solcher Beschaffenheit, dass er keinen Teil der Zelle angreift. Erhebliche Schwierigkeiten entstanden wohl anfangs dadurch, dass die gelöteten Nähte des Stahlgefässes angegriffen wurden; doch wurden dieselben bald beseitigt, als Edison ein Lot erfand, das der Kaliumhydroxydlösung gegenüber vollkommen indifferent ist. Die mit dem neuen Akkumulator angestellten Versuche haben ergeben, dass derselbe bis auf den praktischen Nullpunkt der elektromotorischen Kraft ohne Schaden entladen werden kann. Man hat thatsächlich eine Zelle gänzlich entladen und nachher in der falschen Richtung wieder geladen, ohne dass eine Einbusse an Kapazität zu verzeichnen gewesen wäre. Dies würde also beweisen, dass der Akkumulator gegen zu grosse Beanspruchung sehr widerstandsfähig ist.

Von Edison selbst erfahren wir die interessante Thatsache, dass die Nickelsuperoxydplatte, geladen oder entladen, aus der Zelle herausgenommen und eine Woche lang an der Luft getrocknet werden kann ohne dass dieselbe geschädigt wird. Wird die Platte wieder in die Zelle eingesetzt, so ist die Ladung praktisch unverändert geblieben.

Die positive Platte zeigt dagegen ein anderes Verhalten. Sie wird gleichfalls nicht weiter beeinflusst, verliert aber bald ihre Ladung durch die Oxydation des schwammigen Eisens unter Entwickelung von Wärme, wobei die Platte längere Zeit hindurch eine merklich höhere Temperatur annimmt. Wird die Platte alsdann wieder geladen, so ist die Kapazität unverändert.

Bei der Wahl der so zahlreichen Eisenverbindungen traf Edison bedeutende Schwierigkeiten an. Edison selbst hat mehrere Hundert versucht, ist aber zu der Ueberzeugung gelangt, dass die von ihm jetzt hergestellte Verbindung wohl die einzige sein dürfte, welche zu diesem Zwecke verwendet werden kann. Die getrockneten Hydrate oder Oxyde von natürlich vorkommendem oder künstlichem Eisen werden indifferent, wenn sie der reduzierenden elektrolytischen Wirkung in einer Alkalilösung ausgesetzt werden. Fein verteiltes Eisen wiederum, das man durch Reduktion einer Eisenverbindung unter Wirkung eines Reduktionsmittels, wie Wasserstoff oder Kohlenoxyd, gewinnt, ist indifferent und kann nicht oxydiert werden, wenn es der elektrolytischen Oxydation in einer Alkalilösung ausgesetzt wird. Nickel dagegen ist wegen seiner grossen Passivität als negativer Körper sehr geeignet. Fein verteiltes, durch Reduktion aus einer Nickelverbindung gewonnenes Nickel verhält sich ebenfalls indifferent, wenn es der Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffes in einer alkalischen Lösung ausgesetzt wird. Auch das Oxyd und Superoxyd sind indifferent; auch kann kein Oxyd durch Elektrolyse aktiv gemacht werden, während das Superoxyd nicht als Depolarisator verwendet werden kann.

Edison glaubt, dass er nach Einrichtung der erforderlichen Fabrikanlagen seinen neuen Nickelakkumulator zu demselben Preis wird liefern können, welcher denjenigen des Bleiakkumulators nicht überschreitet.

Wir haben vorstehend die Ausfuhrungen Kenelly's ohne jeden Kommentar wiedergegeben. Inwieweit dieselben sich bewahrheiten, muss die Zukunft lehren.

DIE ELEKTROLYSE, EIN ENDOTHERMISCHER PROZESS VON DER ALLERGRÖSSTEN PRAKTISCHEN BEDEUTUNG.

Von *Max Frank*.

In der Abhandlung »Theorie der Elektrolyse und der Kathodenstrahlen vom Standpunkt der Wirbelatomtheorie« haben wir gesehen, dass die »Wanderung« der Ionen, indem diese die Schwere überwinden, einen endothermischen Prozess darstellt, der zu mechanischer Arbeitsleistung verwendet werden kann. Im Folgenden werden wir sehen, dass auch die »Ausscheidung« der Ionen einen endothermischen Prozess darstellt, bei dem verhältnismässig noch viel grössere Energiemengen ins Spiel treten, als bei dem speziellen Fall der »Wanderung«, wo die Ionen die Gravitation zu überwinden haben.

Nach dem Prinzip der natürlichen Elektrisierung besitzt jeder Körper eine ihm eigentümliche negative Ladung oder ein ihm eigentümliches »eingepragtes« Potential. Diese elektrische Ladung kommt dadurch zustande, dass durch die molekularen Bewegungen ein Druck auf den Aether des Körpers ausgeübt wird. Dieser Aetherdruck ist mit dem elektrischen Potential identisch. Dieses Prinzip auf das galvanische Element angewendet, sagt aus:

1. Das galvanische Element ist ein Perpetuum mobile zweiter Art.

Im allgemeinen löst sich die zinkartige Elektrode (Anode) auf und liefert dadurch Wärme. Diese Elektrode würde also die verbrennende, aber nicht die arbeitende Substanz spielen, falls man das Carnot-Clausius'sche Prinzip hier anwenden wollte. Die arbeitende Substanz ist in unserem Fall der inkompressible Aether, welcher von den molekularen Bewegungen direkt getrieben wird. Unterbricht man daher den galvanischen Strom des Elementes nach irgend einer beliebigen Zeit, die nach Stromschluss abgelaufen, so hat man es immer mit einem Kreisprozess zu thun gehabt, den das System während dieser Zeit durchgemacht hat, denn der galvanische Strom ist eine rein cyklische Bewegung. Dieser Kreisprozess, der die Veränderungen ausschliesst, welche die verbrennende Substanz durchmacht, kann bis ins Unendliche fortgeführt werden. Dabei wird die aufgenommene Wärmemenge Q vollständig in frei verwandelbare Energie übergeführt. Wird die durch den chemischen Prozess frei werdende Wärme nicht vollständig in frei verwandelbare Energie übergeführt, so wird sie auch zuerst garnicht aufgenommen, um den im Element vorgehenden Prozess der Verwandlung mitzumachen und dann, wenn dieser geschehen ist, zum Teil wieder aus dem Prozess ausgeschaltet zu werden, sondern sie strömt von vornherein direkt ins Freie, von dem Orte ihrer Entstehung aus, ohne sich am Prozesse beteiligt zu haben. Dies ist bekanntlich bei den gewöhnlichen thermodynamischen Maschinen, für welche das Carnot-Clausius'sche Prinzip gilt, nicht der Fall. Wird also in dem Prozess eine Wärme Q aufgenommen, so wird sie ganz in die freie, verwandelbare elektrische Energie E übergeführt: $E = Q$, während durch einen Carnot'schen Kreisprozess höchstens

$$E = Q\,\frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

aus Q zu gewinnen wäre, wenn T_1 und T_2 die absoluten Temperaturen bedeuten, zwischen denen gearbeitet wird. Da $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ stets ein echter Bruch ist, so könnte damit stets nur ein Teil von Q ausgenutzt werden. Die aufgenommene Energie Q kann dann in zwei Teile zerlegt werden, U_1 und U_2, wo U_1 aus dem chemischen Prozess stammt, U_2 denjenigen Teil darstellt, der direkt verloren geht, ohne sich am Prozess zu beteiligen, beziehungsweise der aus der Umgebung aufgenommen werden muss, damit die elektromotorische Kraft unseres Apparates, die von vornherein durch seine spezifische Beschaffenheit gegeben ist, ihre Wirksamkeit entfalten kann.

2. Die Wärmetönung im galvanischen Element steht in gar keiner Beziehung zur elektromotorischen Kraft des Elementes.

3. Alle Energie, welche mittels des galvanischen Elementes als elektrische gewonnen werden soll, muss vorher als Wärme der zinkartigen Elektrode (Anode) zuströmen. Zinkartige Elektrode nenne ich diejenige, welche in der Volta'schen Spannungsreihe vom andern Metall absteht in der Richtung vom Platin gegen das Zink zu.

Gäbe es in der Volta'schen Spannungsreihe einen Körper, der, nach dem Golde gegen die Kohle binkommend, mit dem Golde eine Spannung von ca. 3—4 Volt lieferte, so wäre die praktische Seite des Perpetuum mobile zweiter Art damit erledigt, denn dann würde man irgend ein Metall elektrolytisch mit einer äusserst dünnen Goldschicht überziehen und dies so präparierte Stück in Schwefelsäure als gutleitenden Elektrolyt, als unangreifbare zinkartige Elektrode verwenden können. Jene Spannung von 3—4 Volt würde die Gegenkraft der Polarisation, die dann nicht mehr sehr schädlich wäre, überwinden, und man erbielte einen konstanten Strom, der von der Energie der Umgebung gespeist würde, die dem Gold in Form von Wärme zuströmte.

Wenn es einen Elektrolyten gäbe, dessen Ionen eine verschwindend kleine Polarisation verursachten, so wäre das Problem auch gelöst, dann könnte man Gold und Kohle in jenen Elektrolyten direkt verwenden. Da eine »Wasserstoffelektrode« in der Grove-schen Gaskette sich wie Zn gegen Cu verhält, so müsste Platin in einer Umgebung von Wasserstoff als Anode und Kohle als Kathode einen Strom geben. Die Wasserstoffatmosphäre verschwindet allmählich dabei, könnte aber durch den an der Kohle neu auftretenden Wasserstoff gespeist werden.

Ein anderer Gesichtspunkt, die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes mit unangreifbaren Elektroden so zu erhöhen, dass sie imstande ist, die Polarisation zu überwinden, wäre der, zu versuchen, die eingeprägten Potentiale jener Elektroden zu verändern. Die Formel für das eingeprägte Potential ist $C \frac{n}{\alpha} T$. Man müsste also durch Einwirkung auf die verscbiedenen in diesem Eindruck vorkommenden Faktoren den Wert des eingeprägten Potentials für die Anode zu vergrössern, für die Kathode zu verkleinern suchen. Vergrössern kann man ihn durch Vergrösserung von n, dieses z. B. durch sehr hohen Druck, und durch Vergrösserung von T, der absoluten Temperatur der Elektrode. Auf α kann man nicht einwirken, da dies eine Konstante für das gewählte Material ist. Diese Wahl wäre in erster Linie durch den Gesichtspunkt bestimmt, dass die Elektrode von Elektrolyten nicht angegriffen werde. Für die Kathode müsste α möglichst gross sein. Vielleicht gelingt es der synthetiscben Chemie, einen elektrisch leitenden, chemisch von Säuren nicht angreifbaren Körper mit hohem Molekulargewicht herzustellen. Dieser würde der gesuchte Körper mit dem für die Kathode nötigen kleinen eingeprägten Potential sein.

Solche Schwierigkeiten sind es, welche einer praktischen, für grosse technische Zwecke brauchbaren Konstruktion des Perpetuum mobile zweiter Art auf dem dargelegten Wege vorläufig entgegenstehen.

Aber selbst wenn es gelingen sollte, durch irgend eine Methode die Polarisation zu vernichten, derart, dass der mittels zweier unangreifbaren Elektroden und einem Elektrolyt ausgeführte Prozess, welcher ein thermoelektrischer Prozess ist, immer praktisch noch rationeller wäre, als die Verbrennung der Koble unter dem Kessel einer gewöhnlichen thermodynamiscben Maschine, so würde sich ein solches Perpetuum mobile zweiter Art doch nur für stationare Anlagen eignen, weil es grossen Umfang annehmen würde. Hingegen ist die Dampfmaschine ein sehr kompendiöser Apparat. Wenn es demnacb gelänge, das Material, das sich unter ibrem Kessel verbrennen lässt, mit verschwindend kleinem Energieaufwand aus den Verbrennungsprodukten wieder zurückzugewinnen, also durch einen endothermischen Prozess, so wäre der Praxis auch damit gedient, und der ganze Prozess hätte in Summa dieselbe Eigenschaft, wie der mit dem Perpetuum mobile zweiter Art durchgeführte.

Und sobald man ein praktisch brauchbares, selbst umfangreiches und demnach stationares Perpetuum mobile zweiter Art besitzen wird, wird es selbst beliebigen Energieaufwandes bedürfen, um aus den Verbrennungsprodukten endothermisch das ursprüngliche Feuerungsmaterial wieder zurückzugewinnen, und die Sache wäre praktisch doch von hoher Bedeutung, eben weil die Energie dann nichts kostete und die Dampfmaschine ein kompendiöser Apparat ist.

Im Folgenden wird nun erstens gezeigt, dass der Elektrolyse theoretisch die Eigenschaft eines solchen endothermischen Prozesses zukommt, dass also die Durchführung eines derartigen endothermischen Kreisprozesses wissenschaftlich möglich ist. Die praktische Seite, nämlich die Rentabilität dieses Prozesses, wäre noch von den ins Spiel tretenden Energiemengen bestimmt. Es müsste die von einem bestimmten Gewicht eines gegebenen Stoffes bei der Elektrolyse endothermisch aufgenommene Energie möglichst gross sein. Die Billigkeit des Stoffes käme auch in Frage.

Es ist zufolge der von Herrn Hans Goldschmidt-Essen angeführten Methode der »Aluminiothermie«, nämlich durch An-

zünden eines Gemisches aus Metalloxyden und Aluminiumpulver hohe Temperaturen zu erzeugen, wohl möglich, dass das Aluminium ein solcher geeigneter Stoff ist. Zweitens wird gegen den Schluss der Abhandlung ein neues Prinzip eines p. m. 2. A. gegeben.

Da die photochemischen Prozesse als elektrolytische aufzufassen sind, zufolge der elektromagnetischen Theorie des Lichtes, werden wir zu dem Schlusse gedrängt, dass auch die unter dem Einfluss chemisch wirksamer Lichtstrahlen erfolgenden Zersetzungen solcher zusammengesetzter Körper, die dazu der Energiezufuhr bedürfen, endothermisch erfolgen, derart, dass der grösste Teil der aufgenommenen Energie nicht durch die Strahlung zugeführt wird, sondern aus der Umgebung stammt. Denn bei der photochemischen Wirkung tritt eine galvanische Polarisation nicht ein, da bei diesem Prozess keine Elektroden vorhanden sind, die ein eingeprägtes Potential besitzen. Die letzte Ursache der Gegenkraft der galvanischen Polarisation müssen wir nämlich in diesen Elektroden suchen, indem die in der gleichen Umgebung sonst gleichen Elektroden aus demselben Stoff dadurch, dass sie in verschiedene Atmosphären kommen, auch verschiedene eingeprägte Potentiale annehmen. Die verschiedenen Atmosphären werden eben durch die an ihnen abgelagerten, galvanisch herangeführten Stoffe gebildet.

Betrachten wir nun zur Begründung des Dargelegten ein gewöhnliches galvanisches Element näher, z. B. das Daniell'sche Element, für welches die Thomson'sche Regel nahezu stimmt; d. h. der Temperaturkoeffizient des Elementes ist nahezu gleich Null. Das Element kühlt sich also weder ab, noch erwärmt es sich. In dem Element findet nun folgende Wärmestörung statt:

$$(Zn + H_2SO_4) - (Cu + H_2SO_4) = 1 \text{ Daniell}$$
$$53045 \text{ g-cal} - 27980 \text{ g-cal} = 18865 \text{ g-cal.}$$

Aus unserem Prinzip folgt nun (siehe Satz 3), dass nicht die ganze Wärme ($Zn + H_2SO_4$) in das Zink hineingegangen ist, sondern nur $(Zn + H_2SO_4) - (Cu + H_2SO_4) = 18865$ g-cal, d. i. diejenige Wärme, welche in diesem Fall der elektromotorischen Kraft des Elementes entspricht. Der übrige Teil, 27980 g-cal, muss vom Zn aus in die Umgebung entwichen sein. Da nun am Kupfer Wärme absorbiert werden muss, indem aus $CuSO_4$ neues Cu ausgeschieden wird, so kann die dazu nötige Energie nicht aus der Energie des galvanischen Stromes stammen, auch nicht aus demjenigen Teil der Wärme, welcher bei der Lösung des Zinks entwichen ist, denn man kann ja das Cu beliebig weit vom Zn wegsetzen, ohne die Grösse der elektromotorischen Kraft des Elementes zu ändern. Die Energie, welche absorbiert werden muss, wird also nicht elektrisch zugeführt, sondern geschieht freiwillig aus der Umgebung.

Es muss also auch bei der Elektrolyse ohne galvanische Stromerzeugung freiwillig eine Wärmezufuhr aus der Umgebung erfolgen.

Die genauere Betrachtung und eine kleine Rechnung lehren nun, dass die dabei aufgenommene Energie in gar keiner Beziehung steht zu derjenigen, welche zur Elektrolyse des betreffenden Elektrolyten aufgewendet werden muss.

Wie schon erwähnt, müssen wir die letzte Ursache der Gegenkraft der galvanischen Polarisation in dem eingeprägten Potential der Elektroden suchen. Dieses eingeprägte Potential wird durch die angelagerten, elektrolytisch abgeschiedenen Gase verändert. Die Polarisation hat also mit dem Akt der eigentlichen Elektrolyse nichts zu thun. Sie ist ein sekundärer, störender Vorgang und spielt bei unserer Erscheinung ungefähr dieselbe unerwünschte, energieabsorbierende Rolle, wie die Reibung bei den gewöhnlichen Maschinen. Um in das Wesen der Elektrolyse einzudringen, muss man also zunächst von ihr abstrahieren.

Elektrolysiert man z. B. Kupfersulfat, indem man eine Elektrode aus Gold zur Anode, eine aus Kupfer zur Kathode macht, so gehört zur Ueberwindung der dabei auftretenden Gegenkraft ungefähr eine elektromotorische Kraft von 3 Volt. Diese setzt sich zusammen:

1. aus der Sauerstoffpolarisation an der Anode,
2. aus der elektromot. Kraft, welche Gold und Kupfer als galvanische Kombination in $CuSO_4$ geben.

Die zur Ueberwindung des Widerstandes des Elektrolyten aufgewendete Energie wird in Joul'sche Wärme verwandelt und kann durch Verkleinerung des galvanischen Widerstandes beliebig klein gemacht werden.

Auch die zur Ueberwindung der Gegenkraft der Polarisation aufgewendete Energie wird in Wärme verwandelt und addiert sich zu dem Verlust an elektrischer Energie, welcher sich bei Ueberwindung des galvanischen Widerstandes des Elektrolyten einstellt.

Diejenige Energiemenge dagegen, welche aufgenommen werden muss, um die Bestandteile des Elektrolyten von einander zu trennen, wird endothermisch aufgenommen

und steht zu den eben dargelegten Energieverlusten in keiner Beziehung.

Dieser endothermische Kreisprozess (Verbindung der Bestandteile des Elektrolyten unter Energieabgabe, Elektrolyse der Verbindung unter Energieaufnahme beständig wiederholt) bedarf zu seiner Durchführung deswegen keines besonderen Energieaufwandes in irgend einem Stadium, weil man es bei der Elektrolyse mit einer geordneten Molekularbewegung zu thun hat. Den Zustand, welchen **Maxwell** mit Hilfe des von ihm ersonnenen Dämonen in einem Gase herzustellen für möglich hielt (und welcher der Allgemeingiltigkeit des sogenannten 2. Hauptsatzes der Thermodynamik widerspricht), stellen wir hier mit Hilfe zweier Elektroden her.

Nehmen wir an, wir senden einen Strom von 1 Am. durch den Elektrolyten, so wird zur Ueberwindung der Gegenkraft der Polarisation in unserem Beispiel eine Energie von 3 Volt $\times$ 1 Am. $= 3 \cdot 0{,}24$ g-cal per Sek. aufgewendet. Gleichzeitig werden per Sek. durch unseren Strom von 1 Am. 0,652 mg Cu ausgeschieden. Da 1 mg Cu bei der Lösung in H_2SO_4 $\frac{27{,}98}{32}$ g-cal geben (32×2 als runde Zahl für das Atomgewicht des Cu angenommen), so geben 0,652 mg Cu 0,56 g-cal. Da wir zur Ueberwindung der Gegenkraft bei der Elektrolyse 0,72 g-cal aufwenden mussten, durch Lösung der dabei ausgeschiedenen Kupfermenge in H_2SO_4 aber 0,56 g-cal erhalten, so hätten wir also $\frac{0{,}56}{0{,}72} = 0{,}8$ mal soviel Energie am Schluss des Kreisprozesses, als diejenige beträgt, welche wir zur Durchführung des Kreisprozesses brauchen. Dabei ist es vielleicht zu hoch gegriffen, wenn wir eine Gegenkraft von 3 Volt annahmen. Bei Annahme einer Gegenkraft von 2 Volt erhält man ca. 1,2 mal soviel Energie durch Auflösung, als zur Elektrolyse aufzuwenden ist.

Dieser Ueberschuss an Energie in letzterem Fall muss aus der Umgebung aufgenommen worden sein. Aber nach obigen Ueberlegungen muss alle Energie, welche zur Trennung der Bestandteile des Elektrolyten gehört, aus der Umgebung entnommen werden, sie stammt nicht notwendig aus derjenigen, die der elektrolytischen Zelle in Form galvanischer zugeführt wurde.

Diese bei der Lösung des Cu in H_2SO_4 freiwerdende Energie können wir zum Treiben einer thermodynamischen Maschine benutzen, das $CuSO_4$ wieder elektrolysieren, das erhaltene Cu wieder auflösen etc.

Was wir hier mit Cu und H_2SO_4 durchgeführt haben, kann man mit irgend einem Körper, der beim Lösen oder Verbrennen einen exothermischen Prozess liefert, und welcher hierauf elektrolysiert werden kann, erreichen, z. B. Zn in H_2SO_4. 1 Amp. per Sek. liefert 0,336 mg Zn; 1 mg Zn in H_2SO_4 giebt $\frac{53{,}045}{32{,}5}$ g-cal, also geben 0,336 mg Zn 0,336-mal soviel; d. i. 0,54 g-cal. Ist die Polarisationsarbeit bei der Elektrolyse 2 Volt $\times$ 1 Amp., so wird 1,1 mal soviel Energie aus der Umgebung aufgenommen und bei der Lösung wieder frei, als zur Elektrolyse gehört. Zu bemerken ist wieder, dass die Polarisationsarbeit nicht etwa eine Arbeit darstellt, mittels welcher der Elektrolyt in seine Bestandteile gespalten wird; sondern die zur Ueberwindung der Polarisation aufgewendete Energie wird in Wärme verwandelt, geht also verloren. Die Polarisation ist für den ins Auge gefassten Prozess nebensächlich und schädlich. Die zur Spaltung gehörige Energie flösse vollständig aus der Umgebung, selbst wenn keine Polarisation da wäre, wodurch freilich der Strom gezwungen wird, auch einen Teil der endothermisch zufliessenden Energie zu liefern.

Die Wirbelatomtheorie durchschaut das Spiel des ganzen Vorganges, begreift, warum er endothermisch ist und zur Konstruktion eines Perpetuum mobile zweiter Art dienen kann. Die Elektroden wirken eben ordnend auf die planlos bewegten Ionen.

Zufolge der erwähnten Versuche von Herrn **Hans Goldschmidt-Essen**, wäre es nun von höchstem Interesse, mittels der thermochemischen Daten des Aluminiums für diesen Körper die gleiche Rechnung durchzuführen, wie oben mit Cu und Zn.

Beim Verbrennen des Aluminiums erhält man einen festen Körper. Das Verbrennungsprodukt entweicht also nicht, kann aufbewahrt und an einen Ort transportiert werden, wo es bequem elektrolytisch in Aluminium wieder zurückverwandelt wird. Es würde sich daher empfehlen, mit Aluminium in einer Sauerstoffatmosphäre unsere thermodynamischen Maschinen zu heizen; oder vielleicht noch besser das Al in H_2SO_4 aufzulösen, da die dabei freiwerdende Wärme grösser ist. Den entweichenden Wasserstoff, dessen Temperatur durch seine Wärme über die der Umgebung emporgehoben wurde, könnte man zum Treiben einer Maschine mit Cylinder und Kolben verwenden und

hierauf, indem man ihn verbrennte, zu weiterer Temperatursteigerung der Mischung $Al_1 H_2 SO_4$ verwenden.

Verwenden wir Elektroden aus gleichem Material, mittels welcher wir ein Salz dieses Metalles elektrolysieren, so wird sich die Anode auflösen, und an der Kathode wird das Metall wieder niedergeschlagen. Ersterer Vorgang ist mit Wärmeproduktion verbunden. Die Wärmeproduktion verläuft zufolge der thermochemischen Gleichung, welche für die Auflösung des Metalles in der Säure gilt, die dem Elektrolyten entspricht; z. B. dem $ZnSO_4$ als Elektrolyt entspricht H_2SO_4. An der Kathode findet das Umgekehrte statt. Dort wird dieselbe Wärmemenge absorbiert. Diese Elektrode muss sich daher abkühlen. Mit dieser Thatsache ist offenbar das Prinzip zu einer neuen Art von »Eismaschinen« gegeben. Die am Anfang gleich temperierten Elektroden nehmen also verschiedene Temperaturen an. Da die Anode wärmer, die Kathode kälter wird, so steigt das eingeprägte Potential der ersteren, das der letzteren sinkt. Es muss sich demnach ein dem durch das System geschickten Strom entgegengesetzter entwickeln. Damit ist also eine neue Ursache des Gegenstromes aufgedeckt, der eintritt bei der Elektrolyse mittels Elektroden, die aus dem gleichen Metall bestehen, wie das Kation des Elektrolyts. Man glaubte bekanntlich den Rest des hier auftretenden »Polarisationsstromes« ganz auf die eingetretene Konzentrationsänderung des Elektrolyten in der Nähe des Elektroden schieben zu dürfen.

So wenig nun bei der Elektrolyse eines Salzes, z. B. $ZnSO_4$, die Energie des angewandten galvanischen Stromes im Zn aufgespeichert wird, so wenig wird die Energie der Sonnenstrahlen in den Pflanzen dadurch aufgespeichert, dass durch jene die in den Pflanzen assimilierte Kohlensäure durch einen der Elektrolyse ähnlichen Prozess zerlegt wird. Vielmehr müssen wir annehmen, dass auch jener Prozess ein endothermischer ist, wobei die Energie, welche zum Zerlegen der genannten Verbindung aufgewendet wird, verschwindend klein gegen diejenige ist, welche man durch Verbrennung der Kohle wieder gewinnen kann. Der Satz, dass der in den Pflanzen aufgespeicherte Arbeitsvorrat ganz von der Sonnenwärme stamme und dass die Energie, welche wir durch Verbrennung der Steinkohle erhalten, einstens Sonnenstrahlenenergie gewesen wäre, ist daher nicht richtig. Die Elektrolyse ist daher ein selbst im Haushalte der Natur angewendeter endothermischer Prozess von der grössten Bedeutung, als unrichtig muss man folglich auch den Satz von Clausius[1]) ansehen: »Der Vorrat von potentieller Energie, welcher in den Kohlenlagern vorhanden ist, verdankt seine Entstehung derjenigen Energie, welche die Sonne der Erde in der Ferne von strahlender Wärme, die zur Ernährung der Pflanzen nötig ist, in langen, dem Bestehen des Menschengeschlechtes vorausgegangenen Zeitperioden zugesandt hat. Wenn dieser Vorrat verbraucht sein wird, so wird kein Mittel einer noch so vorgerückten Wissenschaft im Stande sein, eine weitere Energiequelle zu eröffnen, sondern die Menschen werden dann darauf angewiesen sein, sich mit der Energie zu behelfen, welche die Sonne ihnen im Verlaufe der ferneren Zeit noch fortwährend durch ihre Strahlen liefert.«

Um die Gegenkraft der Polarisation unschädlich zu machen, müssen wir sogenannte unpolarisierbare Elektroden anwenden. Es fragt sich, wie man dann dennoch die endothermisch erfolgende entgegengesetzte Wanderung der beiden Ionensorten noch nutzbar machen kann. Zu diesem Zweck machen wir Gebrauch von jener Einsicht, mit welcher wir in der Abhandlung: Theorie der Elektrolyse und der Kathodenstrahlen vom Standpunkt der Wirbelatomtheorie die Elektrolyse verliessen. Die gemeinte Einsicht ist enthalten in den Schlusssätzen, welche folgendermassen gelautet haben: »Denkt man sich 2 parallele und vertikal übereinanderstehende Zinkplatten als Elektroden in $ZnSO_4$ als Elektrolyt verwendet, die obere als Kathode, so nimmt diese allmählich an Gewicht zu. Ist sie an einem Wagbalken aufgehängt und war sie vor Beginn der Elektrolyse ausbalanciert, so sinkt sie hinunter. Wechselt man die Stromrichtung, so steigt sie. Die gegen die Kathode hinwandernden Zn-Ionen müssen die Schwere überwinden, also einen Teil ihrer molekularen Energie dazu verwenden. Die Lösung muss daher, wenn sie ihre Temperatur behalten soll, aus der Umgebung auch Energie absorbieren. Der elektrochemische Elektrizitätszähler Edisons beruht auf diesem Prinzip; er ist also ein Perpetuum mobile zweiter Art. Je grösser das Aequivalentgewicht des betreffenden Kations ist, desto mehr Arbeit kann mit Hilfe desselben geleistet werden bei Durchgang einer bestimmten Elektrizitätsmenge durch den Elektrolyt; mit Platin-

[1]) R. Clausius. Ueber die Energievorräte der Natur und ihre Verwertung zum Nutzen der Menschheit. Bonn 1885. S. 22.

elektroden in einem Platinsalz also mehr, als mit Zn in Zn SO_4, bei Durchgang desselben Stromes durch beide. Da solche Elektroden unpolarisierbar sind, so wird alle elektrische Energie des durch den Elektrolyten gehenden galvanischen Stromes in Joule'sche Wärme verwandelt. Diese aber kann durch Verkleinerung des Widerstandes der elektrolytischen Zelle beliebig klein gemacht werden, die zur Arbeitsleistung aus der Umgebung zuströmende Energie aber durch Vergrosserung der Stromstärke beliebig gross.«

Bekanntlich hat Edison einem seiner elektrochemischen Elektrizitätszähler[1]) eine Anordnung gegeben, die einem Eisenbahnrad gleicht, das zwischen 2 auf den Endpunkten eines seiner Durchmesser liegenden Bremsbacken sich befindet. Den Bremsbacken entsprechen die 2 Elektroden, und auf der dem Rad analogen Trommel schlägt sich das Metall nieder, unterliegt dem Einfluss der Schwere, wodurch die Trommel sich zu drehen beginnt. Nach einer halben Umdrehung wird das niedergeschlagene Metall in die Nähe der anderen Elektrode kommen. Es löst sich dann wieder und wandert gegen diese Elektrode. Auf diese Weise gerät die Trommel zwischen den 2 Elektroden in kontiunierliche Rotation, ähnlich wie ein Pacinotti-Gramme'scher Ring zwischen den Polen eines Magneten. Je grösser nun das Atomgewicht eines chemischen Elementes ist, bei derselben Anzahl der Valenzen, desto mehr Arbeit kann bei Durchgang einer gegebenen Elektrizitätsmenge durch den Elektrolyt geleistet werden, wobei Wärme aus der Umgebung aufgenommen wird. Statt das Atomgewicht zu vergrössern, könnten wir die Wirkung auch erhöhen durch Vergrösserung der Intensitat der Schwere. Aber sowohl die Abänderung des Atomgewichtes, als die der Intensität der Schwere hat Grenzen, noch dazu verhältnismässig enge, uber die wir zur Zeit noch nicht hinauszugehen vermögen.

Dagegen können wir einesteils die Intensität des Magnetismus sehr erhöhen, und andererseits besitzen wir im Eisen einen Körper, der durch Magnetismus sehr stark affiziert wird. Man wird also Eisen aus einem Eisensalz elektrolytisch niederschlagen, auf diejenige Elektrode, auf welche es niedergeschlagen wurde, wird dann in einem magnetischen Felde eine Kraft ausgeübt, und diese kann zu Arbeitsleistung benutzt werden. Hierauf wird das Eisen von der unmagnetischen Elektrode wieder elektrolytisch entfernt etc. Damit ist das Prinzip eines Perpetuum mobile zweiter Art gegeben, welches einer gewissen Entwicklung fähig ist.

[1]) Diesbezügliche Litteratur zu finden z. B. bei Etienne de Fodor, die elektrischen Verbrauchsmesser. A. Hartleben's Verlag, Wien.

REFERATE.

Ein neuer Quecksilberunterbrecher. E. W. Caldwell. (l'Electricien 1900, S. 253.)

Caldwell hat einen neuen Quecksilberunterbrecher konstruiert, der alteren derartigen Konstruktionen gegenüber viele Vorteile aufzuweisen hat. Wir beschreiben drei Formen desselben.

Die erste sehr einfache, die jedoch für Laboratoriumszwecke sehr geeignet ist, besteht aus einem Kautschukröhrchen, das an beiden Enden mittels Stöpsel aus Stahl verschlossen ist. Fig. 32. Das Röhrchen ist mit Quecksilber gefüllt, in welches die spitz auslaufenden Stöpsel eintauchen, und kann in den primaren Strom einer Induktionsspule eingefügt werden. Drückt man nun mit den Fingern das Kautschukröhrchen zusammen, so wird das Quecksilber zerteilt und der Strom unterbrochen, was sehr schnell und ohne sichtbare Funkenerzeugung vor sich geht. Ein Nachteil ist die schnelle Abnutzung des Kautschuks, dessen Schwefelbestandteile sich mit dem Quecksilber verbinden.

Ein anderer Apparat ist folgender. Fig. 33. Ein kleines Gefass ist in ein grösseres gestellt; beide sind mit Quecksilber gefüllt. Das kleinere trägt am Boden ein isolierendes Ventil, ebenso ist die Gefässwand nichtleitend. Ist das Ventil geschlossen, so steht das Quecksilber der beiden Gefässe in keiner Verbindung mehr, der Strom ist unterbrochen, das Ventil wird bewegt durch einen Elektromagneten, der an der primären Spule sich befindet.

Die schnellsten Unterbrechungen erhalt man mit folgendem Apparat. Fig. 34. Zwei Eisenstäbe, die mit der Spule verbunden sind, tauchen jede in ein besonderes Gefäss. Das eine, das äussere, besteht aus Glas, das andere, ein am unteren Ende mit einer Oeffnung versehenes Rohrchen,

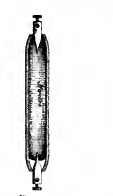


Fig. 32.

besteht aus nicht leitendem Stoff und taucht in das erstere ein. Beide Gefasse enthalten Queck-

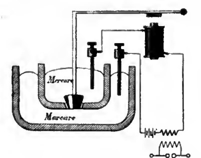


Fig. 33.

silber. In sehr geringer Entfernung vor der Oeffnung des Röhrchens dreht sich eine durchlöcherte Scheibe. Je nachdem ein Loch vor die Oeffnung tritt oder nicht, ist der Strom offen

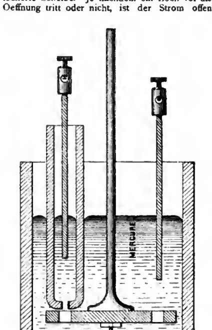


Fig. 34.

oder geschlossen. Je schneller sich die Scheibe dreht, je schneller folgen Oeffnung und Schliessung des Stromes aufeinander.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Röntgenröhre mit aus verschiedenen Stoffen zusammengesetzter Antikathode. — Fabrik elektrischer Apparate Dr. Max Levy in Berlin. — D. R. P. 114455.

Die Antikathode ist mit schwer schmelzbarem, nichtmetallischem Material, wie Porzellan, Speckstein u. dgl., be- oder hinterlegt oder in dieses Material ganz oder teilweise eingebettet, um die Erhitzung der Antikathode zu mildern.

Sammelelektrode. — Samuel Yoke Heebner in Philadelphia. — D. R. P. 114485.

Die Elektrode besitzt einen Masseträger mit mehreren, an einem metallenen Querstück *g* befestigten fingerartigen Metallstreifen *a*. Letztere stellen längliche Metallrahmen dar, die mit senkrechten Zwischenstegen *b* versehen sind. In die Rahmenöffnungen wird die

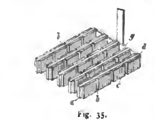


Fig. 35.

wirksame Masse *c* derartig eingebracht, dass sie die Längsseiten *d* des Rahmens mehr oder weniger überdeckt.

Galvanisches Element. — Hermann Jacques Derenm in Philadelphia. — D. R. P. 114483.

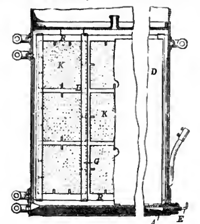


Fig. 36.

Das Element besitzt mehrere Zink- und Kohlenelektroden. Die Zinkelektroden *D* stehen auf der von den Wänden und dem Boden des Batteriebehälters durch eine Asphaltschicht isolierten und amalgamierten Metallplatte *A*, die mit dem Ableitungsdraht *E* versehen ist. Die kistenartigen Kohlenelektroden *B* sind

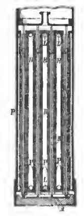


Fig. 37.

mit der depolarisierenden Masse angefüllt. Die Breitseiten *P* jeder Kohlenelektrode sind aus einzelnen Kohlenplatten *K* zusammengesetzt, die durch Umgiessen mit einem Bleirahmen *R* mit einander fest verbunden sind. Bleirahmen *L* verbinden je zwei Rahmenplatten *P* zu einem viereckigen Kasten und dienen gleichzeitig zur Stromableitung. Die Bleirahmen *L* sind mit den metallenen Wänden des Batteriebehälters verlötet, so dass die Kohlenelektroden durch die Behälterwände parallel geschaltet sind. Gummistreifen *G* isolieren die Elektroden von einander.

Sammlerelektrode. — Richard Käs in Wien. — D. R. P. 114484.



Fig. 38.

Die Elektrode ist aus einzelnen, mit wirksamer Masse gefüllten, kleinen Bleikasten, deren Boden *b* wie Längswände *g* mit schrägen oder konischen Durchbrechungen *i*, *c* versehen sind, zusammengesetzt. Auf dem Boden sind ausserdem Stifte angebracht, die in die wirksame Masse hineinragen und die Stromableitung verbessern. Der Boden ist ferner mit niedrigen Füssen *l* versehen, mit denen der eine Kasten so auf dem andern steht, dass schmale Zwischenräume zwischen zwei Kasten vorhanden sind. Die Längswände sind in der Mitte eingebogen. In diese Einbiegungen *h* wird nach Fertigstellung der Elektrode Blei eingegossen, wodurch der Zusammenhang der zu einer Elektrode über einander gesetzten und mit einander an den Querwänden *f* verlöteten Kasten vergrössert, und die Stromleitung verbessert wird.

Galvanisches Element. — Columbus, Elektrizitäts-Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Ludwigshafen a. Rh. — D. R. P. 114486.

Das Element besitzt einen Depolarisator, der aus einem Gemisch von Quecksilberchlorür, Graphitpulver und Kreidepulver oder einem ähnlichen neutralisierenden Stoff besteht, durch den der etwa auftretende Chlorwasserstoff gebunden werden kann. Der Depolarisator umgiebt die aus Kohle, Platin u. dergl. bestehende negative Elektrode. Die positive oder Lösungselektrode besteht aus Zink, der Elektrolyt aus Chlorzinklösung.

Galvanische Batterie mit innerer Heizung. — William Stepney Rawson in Westminster. — D. R. P. 114487.

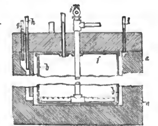


Fig. 39.

Die galvanische Batterie hat ein aus einem strengflüssigen, Elektrizität und Wärme schlecht leitenden Stoff, z. B. Magnesiastein, hergestelltes Batteriegefäss *a*, das mit geschmolzenem Metall, z. B. Blei, gefüllt ist. In letzteres taucht die poröse Magnesiazelle *b*, welche das oxydierende Salz enthält. Durch das Rohr *f*, das gleichzeitig als Ableitungselektrode benutzt wird, wird dem Salz Luft oder Sauerstoff zugeführt, um es zu

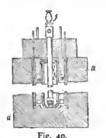


Fig. 40.

regenerieren. In das Blei tauchen eiserne Elektrodenplatten *m*. Die Batterie wird von innen dadurch geheizt, dass dem geschmolzenen Blei ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen oder kohlenwasserstoffhaltigen Gasen mit Sauerstoff bezw. sauerstoffhaltigen Gasen durch die Rohre *g* und *h* zugeführt wird, die in der Batterie verbrennen. Die Verbrennungsgase werden durch das Rohr *i* abgeführt.

Gefäss zum Sterilisieren von Fleisch, Fischen, Früchten u. dgl. mittelst Elektrizität. — Isaiah Lewis Roberts in Brooklyn und Frederick Smith Duncan in Englewood, New-Jersey, V. St. A. — D. R. P. 114497.

Das Gefäss, welches aus leitendem Material besteht, enthält im Innern eine vom Gefäss selbst isolierte Elektrode. Zur Aufnahme der isolierten Elektrode ist deren Gefässdeckel mit einer Vertiefung versehen, welche nach beendigter Sterilisation dauernd verschlossen wird. Dies geschieht zweckmässig mittelst aufgelöteten Metallplättchens.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-UBERSICHT.

Elbs, Dr. Karl. Professor an der Universität Giessen. **Die Akkumulatoren.** Eine gemeinfassliche Darlegung ihrer Wirkungsweise, Leistungen und Behandlung. 3. vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 3 Figuren im Text. Leipzig. Johann Ambrosius Barth. 1901. Preis 1 Mk.

Ein Werk aus der Feder des auf dem Akkumulatoren-Gebiete so rühmlich bekannten Verfassers bedarf wohl kaum noch einer weiteren Empfehlung; um so weniger, wenn es, wie das vorliegende, bereits seine 3. Auflage erlebt hat. Wir empfehlen deshalb das allgemein verständlich geschriebene Werk der Beachtung der weitesten Kreise.

Weinstein, Prof. Dr. B. Thermodynamik und Kinetik der Körper. 1. Band. Allgemeine Thermodynamik und Kinetik und Theorie der idealen und wirklichen Gase und Dämpfe, mit eingedruckten Abbildungen. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. 1901. Preis 12 Mark.

Seit die älteren Klassiker der Wärmelehre, in erster Linie Clausius, ihre unsterblichen Arbeiten veröffentlicht haben, ist, wenn wir von den Werken Rühlmanns und Zeuners absehen, eigentlich in jüngster Zeit kein Werk mehr veröffentlicht worden, das die neuen Anschauungen über die Thermodynamik in ausführlichster Weise brächte, und da speziell auf diesem Gebiete in letzter Zeit sehr viel gearbeitet wurde, und da ferner die Thermodynamik in die weitesten Gebiete grundlegend eingreift, so ist es mit Freuden zu begrüssen, wenn der Verfasser in dem vorliegenden Werke eine ausführliche Darstellung dieses Gebietes giebt. Der zunächst erschienene 1. Band behandelt die allgemeinen Lehren der Thermodynamik und der Zustandsgleichung der Körper. Hieran schliesst sich eine mathematische und physikalische Darstellung der Lehre von den idealen und den wirklichen Gasen. Das Werk baut sich, wie es der Stoff bedingt, auf ausführlicher und mathematischer Grundlage auf und wird für jeden, der sich mit den neueren Lehren der Thermodynamik bekannt machen will, ein zuverlässiger Führer sein.

Wedding, Prof. Dr. Hermann. Königl. Geh. Bergrat. **Grundriss der Eisenhüttenkunde.** Mit 205 in den Text gedruckten Abbildungen und 2 Steindrucktafeln. 4. umgearbeitete Auflage. Berlin. Verlag von Wilhelm Ernst & Sohn (vorm. Ernst & Korn). 1901. Preis 10 Mk.

Die Eisenhüttenkunde ist einer der wichtigsten Zweige der gesamten chemischen und metallurgischen Technik, und das vorliegende Werk erfreute sich schon bei seinem ersten Erscheinen bei allen Studierenden und Technikern dieses Gebietes einer freundlichen Aufnahme. Wenn es nunmehr bereits in 4. Auflage vorliegt, so ist das sicherlich ein Beweis für die Gediegenheit desselben, und in der That giebt der Inhalt eine erschöpfende Darstellung des ganzen Gebietes des Eisenhüttenwesens. Es ist zunächst nach allgemeinen Bemerkungen über das Gebiet der Eisenhüttenkunde die metallurgische Chemie und Physik des Eisens abgehandelt. Hieran schliesst sich ein Kapitel über die Eisenerze, ferner über die Brennstoffe, sodann über die atmosphärische Luft und die Verbrennung mittels derselben. Hieran anschliessend sind in ausführlicher, und durch zahlreiche Illustrationen unterstützte Darstellung die Roheisenerzeugung, sowie die Darstellung von schmiedebarem Eisen abgehandelt. Den Schluss des Werkes bildet eine sehr interessante Geschichte des Eisens. Wir sind der festen Ueberzeugung, dass jedermann von dem Inhalt des Buches, sowie der ausführlichen Darstellung des Gebietes in demselben aufs höchste befriedigt sein wird.

GESCHÄFTLICHES.

Die Westinghouse-Gesellschaft, welche die Anlagen am Niagara und am St. Lawrence errichtet hat, hat soeben die erste von acht Dampfmaschinen und Dynamos für die »New-York Gas, Light, Heat & Power Company« fertiggestellt, deren nominelle Kraft je 6000 PS ist, die aber imstande sind, 10 000 PS zu leisten.

Die fertige Dampfmaschine hat drei Cylinder und wiegt im ganzen ungefähr 700 Tonnen. Ihre Höhe über dem Boden beträgt 10 Meter, ihre Länge 12 Meter und ihre Breite 7 Meter. Sie hat einen Hub von 152 Centimeter und eine Geschwindigkeit von 75 Umdrehungen in der Minute bei überhitztem Dampf von 12 Atm. Druck.

Die Hauptwelle wiegt allein über 60 Tonnen und hat einen Durchmesser von 74 Centimeter.

Die Dynamo ist direkt auf eine End-Verlängerung der Maschinenwelle neben dem Schwungrad errichtet. Das Schwungrad ist aus Stahl und in fünf Teilen gegossen, sein Durchmesser beträgt 7 Meter.

Ausser den acht Maschinen dieser Grösse von 6000 PS hat die Westinghouse-Gesellschaft noch einige zwanzig weitere Maschinen von je 5000 PS für diverse Bestellungen im Bau.

Ferner hat die Chambly Manufactoring Company der Westinghouse-Gesellschaft einen Auftrag auf Transformatoren von so ungewohnlicher Einzel- und Gesamtleistung erteilt, dass derselbe das Interesse weiterer Kreise wachrufen dürfte. Der Auftrag umfasst die Lieferung von 20 Stück Transformatoren der Westinghouse Type mit künstlicher Luftkühlung à 2750 KW. Jeder Umformer hat ca. 10 Tons Gewicht und 3 Meter Höhe. Zehn derselben dienen für die Umsetzung von 2200 Volt auf 25 000 Volt bei einer Polwechselzahl von 8000 pro Minute oder 133 pro Sekunde.

Eine eigenartige Schaltung gestattet, dass Zweiphasenstrom zugeführt und Drehstrom entnommen wird. Die übrigen sind dazu bestimmt, die Spannung herunter zu transformieren und zwar derart, dass Drehstrom von 22 000 Volt zugeführt und Zweiphasenstrom von 2400 oder 4800 Volt, je nach Bedarf, geliefert wird.

Die zur Zirkulation der Kühlluft dienenden Ventilatoren, sowohl für die Hoch- als auch Niederspannungstransformatoren, werden durch den Westinghouse-Induktions-Motor »Type C« betrieben.

Die Westinghouse-Konstruktionseigentümlichkeiten kommen auch hier zur Verwendung: Es ist sowohl die primäre als auch die sekundäre Wicklung in verschiedene flache Spulen geteilt, die mit vielen Lagen, aber wenig Windungen pro Lage gewickelt sind, und es ist jede Spule besonders isoliert. — Vorteile dieser Konstruktion sind: Die Gesamt-EMK wird auf verschiedene Spulen verteilt, die Beanspruchung der Einzelspulen reduziert.

Dadurch, dass die einzelnen Spulen sehr leicht in Serie oder parallel zu schalten sind, ist eine sehr grosse Spannungsvariation gestattet. Für den Fall, dass eine Spule beschädigt wird, lässt sie sich leicht am Ort auswechseln, ohne dass der Transformator in die Fabrik geschickt zu werden braucht. Die Eisen- und Kupfer-Abmessungen wurden mit Sorgfalt berechnet, derart, dass ein Wirkungsgrad von 98 $^{3}/_{8}$ gewährleistet wurde.

Die Westinghouse-Gesellschaft verwendet für den Bau dieser Transformatoren ein Eisen, das sich infolge einer besonderen Zurichtung in Bezug auf Hysterisisverlust auch nach Jahren noch nicht ändert. Die Art und Weise der Schaltung, dem Transformator Zwei- oder Dreiphasenstrom entnehmen zu können, ist dem Herrn C. F. Scott, Chef-Elektriker der Westinghouse-Gesellschaft patentiert.

Luftdicht abgeschlossene Schalter und Sicherungen. Die Nachricht No. 16 der Siemens & Halske Aktiengesellschaft bringt neue Typen luftdicht abgeschlossener Schalter und Sicherungen für Spannungen bis 3000 Volt und Stromstärken bis 200 Ampère. Die Kontakte der Schalter arbeiten bei höheren Spannungen unter Oel, sodass Funken, welche beim Ausschalten an denselben betriebsmässig auftreten, durch das zusammenfliessende Oel sofort im Entstehen unterdrückt werden. Ausserdem sind sämtliche Schalter und ebenso die Sicherungen in luftdicht abgeschlossene, widerstandsfähige Gehäuse eingebaut.

Bei dieser Anordnung ist einmal die Zündung explosibler Gase oder Stoffe durch den Betrieb der Schalter und Sicherungen ausgeschlossen; ausserdem sind aber die Apparate auch selbst in besonderem Masse gegen äussere Schädlichkeiten, wie z. B. Feuchtigkeit, Säuredämpfe und dergl. geschützt. Ihre Verwendung wird sich daher besonders in Spinnereien, Webereien, Holzbearbeitungswerkstätten und Gruben mit schlagenden Wettern empfehlen, ausserdem erweisen sie sich für Anlagen in Brauereien, chemischen Fabriken und ähnlichen Betrieben wertvoll.

Die **„Vereinigten Akkumulatoren- u. Elektrizitätswerke Dr. Pflüger & Co."**, Berlin NW., haben uns den Katalog über ihre transportablen Akkumulatoren zugesandt, welchen wir der Beachtung der Fachkreise bestens empfehlen. Derselbe enthält die Beschreibung von Typen für die verschiedensten Zwecke, sowie genaue Vorschriften über Behandlung u. s. w., ferner Mitteilungen über Ersatzteile u. dergl.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12q. L. 14 872. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen; Zus. z. Pat. 116 467. — Dr. Walter Löh, Bonn, Kurfürstenstr. 60.

Kl. 21b. T. 7141. Regenerierbares Zink-Kohle-Element. — Alexis Tarnskoff und Graf Anatole von Nesselrode, Maratow, Russland.

Kl. 21h. K. 19 774. Elektrischer Ofen, bei welchem die beiden mit Kühlkanälen versehenen Elektroden einen Teil der muldenförmigen Ofensohle bilden. — Charles Albert Keller, Paris.

Kl. 21b. L. 14 446. Verfahren zur Herstellung von Kohlenelektroden für galvanische Primär- und Sekundär-Elemente. — Johann Lingenöl, Göppingen, Schwaben.

Kl. 21b. G. 14 598. Positive Polelektrode für elektrische Sammler. — Richard Goldstein, Berlin, Chausseestr. 1.

Kl. 21h. M. 16 557. Neuerungen an Thermobatterien. — Josef Matthias, Gymnasiumstr. 55, Adalbert Bauer, Urbanstr. 88, und Fritz Schöninger, Marktplatz 17, Stuttgart.

Kl. 21b. H. 21 400. Kohlenelektrode. — Hertel & Co., G. m. b. H., Berlin, Wallstr. 26/27.

Kl. 21h. L. 13 360. Elektrischer Schmelzofen mit reihenweise angeordneten Voltabögen zum Schmelzen von Glas und ähnlichen Stoffen. — Johann Lühne, Aachen, Maxstr. 12.

Kl. 21b. M. 17 476. Sammlerelektrode. — Dr. Jakob Myers, Hoorn, Holland.

Kl. 21f. B. 25 432. Glühlampe mit Oxydglühkörper. — André Blondel, Paris, 41 Avenue de la Bourdonnais.

Kl. 21f. A. 6717. Neuerungen an Nernst'schen Glühkörpern. — Riccardo Arno, Mailand.

Kl. 21h. D. 9422. Termophor mit elektrischer Heizung. Zus. z. Patent 104 066. — Deutsche Termophor-Akt.-Ges., Berlin, Kommandantenstr. 14.



Kl. 12i. 120 688. Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen. Zus. z. Patent 96 400. — Dr. M. Otto, Neuilly, Seine.

Kl. 12l. 120 687. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von in Alkalihydroxyd leicht überführbaren Alkaliverbindungen bezw. von Alkalisilikat neben Chlor- oder Chlorschwefelverbindungen etc. — f. Wunder, Nürnberg, Wöhrderhauptstr. 31.

Kl. 21a. 120 696. Aus Kohle und Metall gemischter Leitungskörper für Mikrophone und Relais. — Germain, Fontenay aux Roses, Frankreich.

Kl. 21f. B. 24 601. Stromleitende Verbindung zwischen Leitern erster und zweiter Klasse. — Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21f. B. 28 526. Verfahren zur Umwandlung drahtförmiger Leuchtkörper aus Kohle in solche in Osmium bezw. Ruthenium. — Dr. Fritz Blau, Wollzeile 12, und Elektrische Glühlampenfabrik »Watt« (Scharf & Co.), Währingerstr. 2, Wien.

Kl. 21f. M. 17 725. Verfahren zur Erhöhung der Leuchtwirkung von Vakuumröhren. — The Moore, Electrical Company, New York, V. St. A.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21b. 148 667. Galvanisches Element mit radial eingesetzten Elektroden-Isolatoren, deren Fuss die Elektroden stützt und den Abstand der letzteren vom Gefässboden begrenzt. — Gustav Braune, Berlin, Schleiermacherstr. 20.

Kl. 21b. 148 519. Verschlusselement mit einer konischen, die Elemente wasserdicht abschliessenden, leicht abnehmbaren Verschlusskappe. — Erich Friese, Berlin, Neanderstr. 23.

Kl. 21b. 148 859. Netzartig gestaltete Elektrode, als Masseplatte für transportable Akkumulatoren, bestehend aus sechskantigen Hohlkörpern mit darin liegenden Hohlcylindern, deren Befestigungsflächen wechselseitig zur Platte angeordnet und regelmässig durchlöchert sind. — Karl Georges, München, Lindwurmstr. 21.

Kl. 21b. 149 153. Aus mehreren Kohlenlamellen bestehende negative Elektrode für Primärelemente. — P. E. Francken, Brüssel; Vertr.: Hugo Pataky und Wilhelm Pataky, Berlin, Luisenstr. 25.

Kl. 21g. 149 346. Flüssigkeitsunterbrecher für elektrischen Strom mit auswechselbarem Plättchen. — Ernst Ruhmer, Berlin, Friedrichstr. 248.

Kl. 12d. 150 107. Filterelement mit konisch gelochten Siebböden. — Otto Fromme, Frankfurt a. M., Mainzer Landstr. 187—189.

Kl. 21b. 150 295. Elektrode für Akkumulatoren, bestehend aus einem Rahmen, welcher in seiner ganzen Ausdehnung von graden, wechselweise rechtwinklig ausgesparten Streifen durchzogen wird. — W. Holsapfel & Hilgers, Berlin.

Kl. 21h. 150 367. Galvanische Elemente, deren Elektrodenplatten durch an der Gefässwand angeordnete Vorsprünge in ihrer Höhen- und Seitenlage festgehalten werden. — Franz Cremer, Augsburg, Obstmarkt.

Kl. 21g. 180 133. Quecksilberstrahl-Unterbrecher mit rotierenden, in der Richtung der Drehungsachse verstellbaren Unterbrechungsstücken. — Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen.

Kl. 21h. 150 223. Elektrische Heizkörper aus isolierenden, die Heizdrähte enthaltenden, an beiden Enden offenen Röhren. — Deutsche Thermophor-Aktiengesellschaft, Berlin.

Kl. 21d. 150 535. Dynamobürste aus Kohle und Lametta. — P. Ringsdorff, Essen a. d. Ruhr, Kronprinzenstr. 9.

Kl. 21g. 150 528. Elektromagnetischer Unterbrecher, bei welchem Abweichungen des Ankers aus der Normalstellung durch eine Marke ersichtlich sind — Voltohm, Elektrizitäts-Gesellschaft A.-G. München.

Kl. 21h. 150 421. Elektrisch beheizter Lötkolben, bei welchem durch einen als Schraube ausgebildeten Kohlenhalter die Lichtbogenbildung eingestellt wird. — Albert Janachkow, Mannheim, Gontardstr. 19.

Erteilungen.

Kl. 21f. 119 617. Verfahren zur Herstellung von Heizkörpern zum Anwärmen von elektrischen Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse. — Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21h. 119 487. Elektrischer Schmelzofen mit Widerstandserhitzung. — Firma Gustav Brand, Leipzig, Schwägerigenstr. 117.

Kl. 21h. 119 541. Elektrischer Ofen, Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 12i. 120 111. Verfahren zur Erzeugung von Ozon. — Naamloose Vennootschap Industrieele Maatschappij »Ozone«, Haag.

Kl. 40a. 119 986. Vorrichtung zur Wiedergewinnung von Zinn und Zink aus verzinkten und verzinnten Metallabfällen auf elektrolytischem Wege. — G. B. Cruikshank, Birmingham, H. R. St. Coleman, Smethwick und P. Cruikshank, Birmingham, Engl.

Kl. 12i. 120 173. Apparat zur Darstellung von Ozon. — W. Elworthy, Crouch End, Middl. Engl.

Kl. 21g. 120 340. Elektrolytischer Stromunterbrecher. — Dr. A. Wehnelt, Charlottenburg, Leibnizstr. 68.

Kl. 21b. 120 505. Maschine zum Füllen der Sammlerelektroden mit wirksamer Masse. — E. Francke, Berlin, Schiffbauerdamm 33.

Kl. 21g. 120 478. Verfahren zur Herstellung der isolierenden Schichten für elektrische Kondensatoren. — L. Lombardi, Turin.

Kl. 21b. 120 808. Sammlerelektrode, deren Masseträger aus übereinander in Abständen angeordneten, ebenen oder rinnenförmigen Bleiplättchen besteht. — L. David, Barcelona.

Kl. 21c. 151 024. Abschmelzstreifen, bei welchem der Schmelzdraht in eine Nut des Polschuhes eingelötet ist. — Dr. Paul Meyer, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21a. 150 819. Fritter (Kohärer) mit konzentrisch angeordneten Elektroden. — Meiser & Mertig, Dresden.

Kl. 21b. 151 023. Elektrode in flaschenhalsähnlicher Gefässöffnung, welche ausgewechselt und durch einen Kapselverschluss ersetzt werden kann. — Dr. K. W. Praissinet, Coldits i. S.

Kl. 21b. 151 065. Elektrodenplatte, auf deren in viele Felder eingeteilte Oberfläche pyramiden- bezw. kegelförmige Erhöhungen angeordnet sind. — Edwin Bechthold, München, Türkenstr. 44.

Kl. 21b. 120 926. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden, bei denen die wirksame Masse sich in flüssig-plastischem Zustande befindet. — E. Perrot, Nantua, Frankr.

Kl. 21c. 120 872. Elektroden für Schalter und Blitzableiter mit Lichtbogenlöschung durch divergierende Leiter. — Union, Elektrizitätsgesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. 120 875. Glühkörper für elektrische Glühlampen. — Dr. A. Just, Wien.

Kl. 21f. 120 876. Verfahren zur Neuerung ausgebrannter Glühlampen. — V. Karmin, Wien.

Kl. 21h. 120 831. Elektrischer Schmelzofen mit rostartig angeordneten band- und stabförmigen Erhitzungswiderständen. — O. Vogel, Berlin.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. **Heft 5.** **1. August 1901.**

EINIGE BEMERKUNGEN
ÜBER DEN NEUEN EDISON-AKKUMULATOR.

Wir haben in voriger Nummer das, was über den neuen, mit so viel Pomp in Szene gesetzten Edison-Akkumulator durch den Vortrag von A. E. Kenelly bekannt ist, wiedergegeben. Es seien nun in folgenden Zeilen dem neuen Akkumulator einige kritische Bemerkungen gewidmet.

Eine der wichtigsten Eigenschaften eines Akkumulators ist bekanntlich die Dauerhaftigkeit; ein Akkumulator von geringerer Kapazität und grosser Lebensdauer ist unter allen Umständen einem solchen von hoher Kapazität und geringer Lebensdauer vorzuziehen. Der beschriebene Edison-Akkumulator ist ein speziell für die Zwecke des Automobilismus konstruierter Typ, und wenn an irgend einen Typ der Anspruch einer grossen Lebensdauer gestellt werden muss, wenn von irgend einem eine grosse Haftbarkeit der aktiven Masse im Gitter verlangt werden muss, so ist dies bei dem für das Elektromobil gebauten Akkumulator der Fall. Wie steht es nun in dieser Hinsicht mit dem Edison-Akkumulator? Wir haben uns vergeblich bemüht, aus den Angaben Kenellys irgend welche Thatsachen herauszulesen, welche geeignet wären, über diese Verhältnisse Aufschluss zu geben, und es scheint demnach, dass entweder Versuche in dieser Hinsicht noch nicht gemacht worden sind oder dass sie angestellt wurden und jedoch Verhältnisse ergeben haben, die eine Veröffentlichung noch nicht für angezeigt erscheinen lassen. Ueber die Kontaktwirkung zwischen Eisen, Nickel und Nickelsuperoxyd sind uns irgend welche Litteraturangaben nicht bekannt, und der Umstand, dass bei Herstellung der Gitter, Platten und Kästen mit grosser Sorgfalt verfahren und u. a. Drucke von 100 t mittelst hydraulischer Pressen erzeugt werden, bietet, wie die Erfahrung lehrt, noch keine Gewähr für einen so innigen Kontakt zwischen den einzelnen Komponenten des Akkumulators, dass derselbe den Wirkungen der Elektrolyse mit den in ihrem Gefolge auftretenden Polarisationserscheinungen einerseits und den Erschütterungen, denen ein in das Elektromobil eingebauter transportabler Akkumulator ausgesetzt ist, andererseits zu widerstehen vermag. Es sind also in Bezug auf diesen Punkt weitere Versuche abzuwarten.

Eine nicht minder grosse Rolle als die Lebensdauer spielt bei einem Akkumulator der Preis. Da dieser ein mit der Lebensdauer selbst in innigstem Zusammenhange stehender Faktor ist, so ist die Schlussfolgerung wohl gerechtfertigt, dass sich ohne genaue Kenntnis der Lebensdauer auch ein

Schluss auf den Preis nicht ziehen lässt. Die Angabe Kenellys, dass Edison **hofft**, die elektrische Energie seines Akkumulators zu demselben Preise liefern zu können, wie die der Bleiakkumulatoren, sagt ja schon indirekt, dass in Bezug auf den Preis sich momentan der Edison-Akkumulator ungünstiger stellt als der Bleisammler. Dies darf uns nicht Wunder nehmen. Beim Bleisammler ist die Herstellung der Platten ein einfaches Verfahren; das Giessen der Rahmen ist noch der komplizierteste Prozess, der jedoch heute bei der vollendeten Technik der Giessmaschinen keinerlei besondere Schwierigkeiten mehr macht. Die Herstellung der aktiven Masse, das Pasten, Formieren u. s. w. sind so einfache Manipulationen, dass sie nach geringer Anleitung von jedem Arbeiter vorgenommen werden können. Man ziehe nun dagegen alle die Arbeiten, Maschinen, hydraulischen Pressen u. s. w. in Betracht, die zur Herstellung des Edison-Akkumulators nötig sind und die wir in vorstehenden Zeilen beschrieben haben; man bedenke ferner, dass Eisen und Nickel in Bezug auf Umformung zu Gittern der Bearbeitung infolge ihrer physikalischen Eigenschaften viel mehr Widerstand entgegensetzen, als das so leicht in jede Form zu bringende weiche Blei; endlich kommt noch der Preisunterschied in den Rohmaterialien in Betracht, der sich allerdings für den Moment der Berechnung entzieht, der sich aber für Nickel und Nickelsuperoxyd sicher höher stellen dürfte als das Blei und seine Superoxyde.

Neben dem Preis und der Lebensdauer spielt noch der ganze Chemismus des Akkumulators eine Rolle. Zunächst besteht zwischen den Superoxyden des Bleis und dem Blei selbst in der Platte des Bleiakkumulators eine — der Ausdruck ist wohl gerechtfertigt — Zone, in welcher zwischen beiden ein festes Ineinander-Uebergehen infolge chemischer Vorgänge stattgefunden hat. Ganz abgesehen davon, dass diese Zone auch eine längere Lebensdauer gewährleistet, vermindert sie die zwischen der Masse und dem Gitter eventl. bestehenden Uebergangswiderstände. Beim Edison-Akkumulator fehlt diese Zone, und ob im Verlaufe der Ladung resp. Entladung nicht an den Stellen des Kontaktes zwischen Superoxyd, Nickel und Eisen Sekundärprozesse, Polarisationserscheinungen mit sich lockerndem Kontakte, endlich auch grosse Uebergangswiderstände (eventl. infolge eingelagerter Gase) stattfinden, ist ein Umstand, über den aus Kenellys Angaben nichts zu ersehen ist. Ebenso bedürfen manche Angaben Kenellys, wie z. B. die bezüglich des Verhaltens des Eisens in Alkalilauge, die Rolle des Superoxyds als Sauerstoffüberträger, sicherlich noch einer genaueren Nachprüfung.

Eine wichtige, nicht zu unterschätzende Rolle spielt auch die Gewichtsersparnis. Ueber diese giebt uns eine Nebeneinanderstellung der spezifischen Gewichte der einzelnen Ingredienzien des Blei- und Edison-Akkumulators einige Auskunft.

Es ist das spezifische Gewicht von

Pb	11,37,
PbO_2	7,1,
Ni	8,7,
Stahl	7,7.

Eine genaue Formel des verwendeten Nickelsuperoxyds giebt Kenelly nicht an, doch dürfte die Zahl 5,0 im Mittel für dasselbe wohl richtig sein, so dass also durch den Edison-Akkumulator selbst dann noch eine Gewichtsersparnis erzielt werden würde, wenn die Angabe Kenellys über die für den Bleiakkumulator benötigte Schwefelsäure nicht zu hoch wäre. Diese relative Gewichtsersparnis wird aber durch die positiv vorhandene geringere Energie, die der Edisonakkumulator liefert, wieder ausgeglichen. Wie wir gesehen haben, ist die Entladespannung des letzteren 1,1 Volt, während man die des Bleisammlers rund mit 2,0 im Mittel wohl annehmen darf — mit anderen Worten: der Edison-Akkumulator liefert etwa die halbe Spannung (rund) des Bleisammlers, so dass es zur Erzielung des gleichen Effektes nötig ist, die doppelte Zellenanzahl zu verwenden. Die Grösse der Zellen, resp. die Plattenoberfläche sei hier ganz ausser Acht gelassen; aber schon aus den Spannungsverhältnissen allein ergiebt sich, dass eine Raumersparnis mit dem Edison-Akkumulator nicht zu erzielen ist.

Wir könnten diese Betrachtungen noch weiter fortsetzen, aber wir glauben, in obigen Ausführungen die Hauptpunkte berührt zu haben. Ein leichter Akkumulator ist Edisons Akkumulator ja, doch wird die gegenüber dem Bleiakkumulator geringere Schwere durch die geringere von ihm gelieferte Energie mehr als ausgeglichen, so dass zur Erzielung derselben Leistung wohl in der That ein positiv höheres Gewicht zur Verwendung gelangen muss. Auf die übrigen Eigenschaften, soweit sie oben nicht schon erörtert wurden, behalten wir uns vor, nochmals zurückzukommen, sobald nähere Angaben, die ja unbedingt bald folgen müssen, vorliegen.

DIE WASSERSTERILISIERUNG DURCH OZONISIERTE LUFT NACH DEM SYSTEM VON ABRAHAM UND MARMIER.

Von Civilingenieur *Fritz Krall* in Hamburg.

Eine sehr interessante Anwendung der Elektrizität war im vorigen Jahre auf der Pariser Weltausstellung im Annex für Elektrochemie von der Société industrielle de l'Ozone, Paris, 11 rue de Rome, ausgestellt, nämlich eine Anlage zur Wassersterilisierung durch ozonisierte Luft nach dem System von Abraham und Marmier.

Bekanntlich sind die meisten Städte darauf angewiesen, ihr Trinkwasser aus Flüssen, Seeen u. dgl. zu entnehmen, haben also kein reines, sondern mehr oder weniger verunreinigtes Wasser zur Verfügung, das auf irgend eine Weise gereinigt werden muss. Dasselbe gilt auch fast durchgehends von den Wasserversorgungen, die brauchbares Grundwasser verwenden können, da auch dieses durch Infiltration von oben meist verunreinigt wurde.

Die Frage der Trinkwasser-Reinigung im Grossen ist also von grösster Wichtigkeit und beschäftigt Technik und Industrie auf das Lebhafteste.

Während nun bisher für den Grossbetrieb nur die bekannten Sandfilter in Frage kommen konnten und von den verschiedenen Methoden, durch Zusatz von Chemikalien das Wasser zu reinigen, wegen der Schwierigkeit, die Chemikalien nachher aus dem gereinigten Wasser wieder zu entfernen, von vornherein abgesehen werden muss, scheint das neue Abraham-Marmier'sche Verfahren der Sterilisierung des Wassers durch ozonisierte Luft die Frage befriedigend zu lösen. Eine seit Jahren bestehende Anlage dieser Art, durch die die Stadt Lille mit Trinkwasser versorgt wird und auf die wir unten zurückkommen werden, beweist wenigstens die vorteilhafte Verwendbarkeit für den Grossbetrieb.

Die Eigenschaften des Ozons, im Wasser sehr wenig löslich zu sein, daher den Wohlgeschmack und die Zusammensetzung des Wassers nicht zu beeinflussen, dabei aber alle lebenden Keime zu töten und auch alle im Wasser gelösten organischen Substanzen, die das Filter durchlassen würde, sicher zu zerstören, machen das Ozon zur Wassersterilisierung äusserst geeignet, und sind denn auch schon vielfach Versuche gemacht, das Ozon hierzu zu verwenden. Die bisherigen Misserfolge hatten ihren Grund hauptsächlich in der Schwierigkeit, Ozon im Grossen billig und in genügender Menge herzustellen, d. h. also den Sauerstoff der Luft billig zu ozonisieren. Von den chemischen Prozessen, bei denen sich Ozon bildet, musste natürlich abgesehen werden, und es konnte nur die Elektrizität zur Ozonbildung verwendet werden.

Bekanntlich bildet sich bei der sog. stillen elektrischen Entladung Ozon, und nimmt die Menge des gebildeten Ozons mit der elektrischen Spannung zu. Da mit der Zunahme der Spannung aber auch die Temperatur steigt, eine höhere Temperatur aber

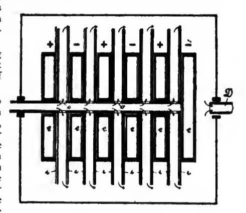


Fig. 41. Ozonisator.

das gebildete Ozon zum Teil wieder zerstören, die Ausbeute also verringern würde, so muss die Temperaturzunahme verhindert werden, was durch Kühlung der Leiter leicht zu erreichen ist. Ebenso muss der bei grösserer Spannung bestehenden grösseren Gefahr des Ueberspringens von Funken zwischen den Leitern vorgebeugt werden, weil mit der Funkenbildung ein Energieverlust verbunden ist; gleichzeitig müssen aber die Pole einander möglichst nahe gebracht werden, weil mit zunehmender Polnähe die Ausbeute wächst. — Diesen Bedingungen genügt das System von Abraham und Marmier in hohem Masse.

Der in Fig. 41 dargestellte »Ozonisator« besteht aus einem luftdichten Kasten von etwa $2^1/_2$ m Höhe. In demselben sind, parallel neben einander, die Elektroden e isoliert aufgehängt. Diese Elektroden sind gusseiserne hohle Scheiben, deren Flächen sauber abgedreht und mit starken Spiegelglasscheiben i bedeckt sind, so dass jede Elektrode e zwei solcher Glasplatten i trägt. Die Aufhängung der Elektroden im Kasten ist derartig, dass zwischen je 2 Elektroden ein grösserer Zwischenraum sich befindet. Zur Kühlung wird in die zu diesem Zwecke hohlen Elektroden Kühlwasser geleitet, und zwar sind zur Vermeidung von Erdschluss zwei isolierte Wasserbehälter vorhanden, deren einer die + Elektroden und deren anderer die — Elektroden kühlt; ausserdem wird der Wasserstrahl beim Einfliessen in die Behälter und beim Verlassen der Elektroden in Tropfen aufgelöst und so die Leitung unterbrochen. — Alle Elektroden bis auf die letzte sind in der Mitte durchbohrt und nehmen ein weites Luftzuführungsrohr Z auf, in welches die Luft eingeblasen wird, die dann durch die am Umfange von

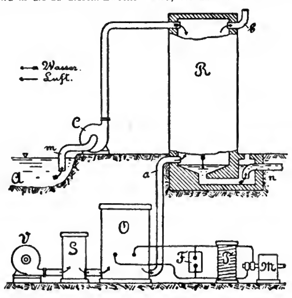


Fig. 42. Schema einer Abraham-Marmier'schen Wassersterilisierungs-Anlage.

Z befindlichen Löcher o in die zwischen den Elektroden befindlichen Zwischenräume tritt und hier durch die zwischen den Elektroden stattfindende stille Entladung ozonisiert wird und dann ozonisiert durch das Austrittsrohr D den Ozonisator verlässt.

Die Elektrizität wird durch eine Wechselstrommaschine erzeugt, deren Spannung durch einen Transformator auf 40000 Volt gebracht wird; im übrigen ist eine hohe Wechselzahl für die Ausbeute von grösserer Bedeutung als eine besonders hohe Spannung. Durch Einschaltung einer Funkenstrecke wird der Ueberschreitung der zwischen den Elektroden gewünschten Spannung und einem Durchgeschlagenwerden der Isolierglasplatten vorgeheugt; die Erfahrung im praktischen Betriebe hat die Zuverlässigkeit dieser Einrichtung erwiesen. Der mit der hierbei auftretenden Funkenbildung verbundene Energieverlust wird durch die gleichzeitige Erhöhung der Wechselzahl und die damit verbundene grössere Ausbeute reichlich gedeckt. Der Funken selbst wird durch einen kräftigen Luftstrom ausgeblasen.

Das Schema einer Abraham-Marmierschen Sterilisierungs-Anlage zeigt Fig. 42.

Die Luft wird durch den Ventilator V in den Trockner S gedrückt, in dem ihr die Feuchtigkeit genommen wird. Von hier gelangt sie in den Ozonisator O, den sie ozonisiert durch das Rohr a verlässt. Durch das Rohr a wird sie in den Reiniger R geleitet, dessen innere, im übrigen nichts Neues

bietende Einrichtung der Art ist, dass das von oben eintretende zu reinigende Wasser in feinster Weise verteilt und mit der ihm von unten entgegenströmenden ozonisierten Luft aufs Innigste gemischt und dadurch sterilisiert wird. Die Zuführung des zu reinigenden Wassers erfolgt durch die Pumpe C aus der Wasserentnahmestelle A; das im Reiniger R gereinigte Wasser sammelt sich unten im Reiniger und fliesst durch das Rohr n zum Reinwasser-Behälter ab. Durch Rohr b tritt die Luft aus dem Reiniger heraus.

M ist die Wechselstrom-Maschine, T der Transformator und F die Funkenstrecke.

Was die Wirkung der Abraham-Marmier'schen Wassersterilisierung betrifft, so dürften die Ergebnisse der Liller Versuchsanlage diese am besten veranschaulichen. Die Stadt Lille liegt in einer weiten Ebene des Deûlethales und bekommt ihr Wasser von einer Anzahl von Quellen, die in der Nähe von Emmerin bei Lille liegen und Moorboden und bebautem Lande entspringen. Den Verhältnissen entsprechend, ist das Wasser das ganze Jahr hindurch, besonders aber im Herbst, stark mit Mikroben angefüllt, und verursachen dieselben zweifellos die alljährlich, besonders zur Zeit der Herbstregen, zahlreich auftretenden typhösen Erkrankungen der Liller Bevölkerung. 1898 erhielten nun Abraham und Marmier die Erlaubnis zur Anlage einer Versuchsanstalt, die sowohl gesundheitlich brauchbares Wasser liefern, als auch den Verbrauch sicher decken müsse. —

Ein wissenschaftlicher Ausschuss, dem u. a. Roux, der bekannte Mitarbeiter Pasteur's, angehörte, berichtete über die Betriebsergebnisse der Anlage, und geben wir im Nachfolgenden einen kurzen Auszug dieses Berichtes:

»1. Das Verfahren von Abraham und Marmier hat sich als unzweifelhaft wirksam erwiesen und ist die Wirkung grösser als bei irgend einem der bisherigen Verfahren zum Sterilisieren von Trinkwasser im Grossen.

2. Alle in dem untersuchten Wasser vorhandenen pathogenen Mikroben werden vollkommen vernichtet (bis auf einige Keime des im übrigen für Menschen und Tiere durchaus unschädlichen Bacillus subtilis [Heubacillus], der aber auch den meisten anderen Vernichtungsmethoden, sogar der Erhitzung mit Dampf von 110°, widersteht).

3. Die Ozonisierung bringt in das Wasser nichts hinein, was der Gesundheit schädlich sein könnte; das Wasser wird vielmehr energisch gelüftet, dadurch gesunder, geniessbarer und haltbarer, ohne dass ihm nützliche mineralische Bestandteile genommen würden.

4. Die Einfachheit der Einrichtung und die Unveränderlichkeit und Regelmässigkeit des Betriebes garantieren die volle Betriebssicherheit der Anlage. Die Anwendbarkeit selbst für die grössten Verhältnisse ist zweifellos.

5. Der Stadt Lille ist das Verfahren von Abraham und Marmier zu empfehlen, da dieses die völlige und dauernde Unschädlichkeit des Wassers von Emmerin herbeiführt. — Bei Anwendung dieses Verfahrens dürfte es auch vollkommen genügen, bei einer Vergrösserung der Wasserversorgung von Lille nicht eine Vergrösserung der Zufuhr von Emmerin zu bewirken, sondern das nötige Wasser einfach einem Flusse oder Kanal in der Nähe Lilles zu entnehmen, dies über Sand grob zu filtrieren und dann nach Abraham und Marmier zu sterilisieren.«

Bemerkt sei noch, dass der Keimgehalt der verschiedenen entnommenen Proben des ungereinigten Wassers zwischen 1000 bis 4000 pro 1 ccm variierte. Wenn man bedenkt, dass man bisher schon zufrieden war, wenn in 1 ccm gereinigten Wassers sich nur noch 60 bis 100 nicht pathogene Keime vorfinden, so muss die Sterilisierung nach dem Abraham-Marmier'schen Verfahren als ganz ausserordentlich hoch bezeichnet werden.

Abraham und Marmier gehen mit der Konzentration nicht über 2 bis 3 % des in der Luft enthaltenen Sauerstoffes hinaus und vermeiden dadurch, dass das Wasser einen Ozongeruch oder -Geschmack annimmt. Gleichzeitig wird die Bildung von Stickoxyden im Ozonisator und die Zunahme des gereinigten Wassers an Stickstoff verhütet; wahrscheinlich ist dies auch der guten Kühlung zuzuschreiben.

Was endlich die Kosten des Verfahrens betrifft, so kann man annehmen, dass pro Stunde und Pferdekraft 20 g Ozon erzeugt werden. Da nun nach den Versuchen in Emmerin 5,8 mg/ltr zur Sterilisierung vollkommen genügen, also in 1 cbm Luft 5,8 g Ozon enthalten sind, so ist die zur Ozonisierung von 1 cbm Luft nötige Kraft $\frac{5,8}{20} = 0,29$ PS/st. Rechnet man für 1 PS/st. 6 Pf., so sind die Kosten der Ozonisierung von 1 cbm Luft $6 \cdot 0,29 = 1,74$ Pf. Um hieraus die Kosten für die Sterilisierung von

1 cbm Wasser berechnen zu können, müsste man die Menge des stündlich durch den Reiniger gehenden Wassers und der stündlich durch den Reiniger gehenden ozonisierten Luft kennen; über beides fehlen aber die Angaben. Die Firma selbst macht über die Kosten keine Angaben, da dieselben zu sehr von den begleitenden Umständen beeinflusst würden. Jedenfalls aber seien die Kosten, die entstehen, wenn man das Wasser aus einer nahegelegenen Entnahmestelle (See, Fluss) entnimmt, über Kies grob filtriert und dann nach Abrabam-Marmier sterilisiert, wesentlich niedriger, als die durch Anlage langer Leitungen zur Zufuhr von Quell- oder Grundwasser verursachten Kosten. — Es würde sich sogar empfehlen und rentieren, bei bestehenden Anlagen, die kein absolut einwandfreies Wasser liefern, die Ozonsterilisierung einzuführen, da die geringen Mehrkosten reichlich durch die Gewinnung tadelloser Trinkwassers gedeckt würden.

Wenn die an dies neue, offenbar auch für die grössten Verhältniss- sofort verwendbare Verfahren geknüpften Erwartungen sich erfüllen, so dürfte dadurch die Frage der Trinkwasserreinigung ihrer Lösung wesentlich näher gebracht sein.

NEUERE PRODUKTE DES ELEKTRISCHEN OFENS.

Das Darniederliegen der Carbidindustrie bietet Anlass, die teuren Anlagen der elektrischen Oefen zur Produktion anderer Artikel als Calciumcarbid zu verwenden. Die in dieser Richtung angestellten Versuche stossen jedoch, wie wir der Zeitschrift »Kraft und Licht« entnehmen, auf grosse Schwierigkeiten, und von der Aufnahme neuer Fabrikationen ist in den bisherigen Carbidwerken nichts zu hören. Es erscheint deshalb angebracht, auf einige neuere Verfahren hinzuweisen, die sich nach dieser Richtung hin bewegen und vielleicht nicht allgemein bekannt sind.

Da ist zunächst das Verfahren von Limb-Lyon zur Herstellung von Erdalkalimetallcarbiden aus den Sulfiden oder Sulfaten der Erdalkalien zwecks Gewinnung von Erdalkalihydrat und Acetylen durch einfache Zersetzung des entstehenden Carbids.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, Carbide aus den Sulfiden und Sulfaten der Erdalkalimetalle herzustellen, wobei man einfach die Sulfide bezw. die Sulfate mit Kohle im elektrischen Lichtbogen behandelt. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass die Reaktion nur sehr träge vor sich geht und eine vollständige Umsetzung hierbei nicht erzielt werden kann. Ausserdem bedarf man zu seiner Ausführung einer ausserordentlich hohen Stromstärke, und man hat ferner mit dem Uebelstande zu kämpfen, dass der entstandene Schwefel nur schwierig und unvollständig entfernt werden kann. Dies wird dadurch vermieden, dass man der Mischung ein Metall zufügt, welches, indem es sich mit dem Schwefel verbindet, dessen leichte Abspaltung aus dem Erdalkalisulfid bewirkt und dadurch die Reaktion, die sonst nur sehr träge verläuft, fast quantitativ gestaltet, sodass sich das Verfahren zur Ueberführung von Sulfiden und Sulfaten der Erdalkalimetalle in die entsprechenden Hydrate unter gleichzeitiger Gewinnung von Acetylen anwenden lässt. In der Patentschrift 103367 ist ein Verfahren der Darstellung von Erdalkalimetallcarbiden beschrieben, nach welchem einem Gemisch aus Erdalkalimetalloxyd und Kohle noch Zinn oder Blei zugesetzt wird, um durch die leichte Schmelzbarkeit dieser Metalle die Verteilung der Hitze zu beschleunigen. Bei diesem Verfahren ist die Herstellung von Hydraten der Erdalkalimetalle schon wegen der Wirkung dieser stark alkalischen Körper auf das Zinn- und Bleioxyd ebenso wenig ins Auge gefasst, als die gleichzeitige Gewinnung von Metallsulfiden. Bei dem vorliegenden Verfahren wird durch den Metallzusatz dagegen sowohl das Hydrat des Erdalkalimetalles, und besonders Barythydrat, als auch Schwefelmetall in technisch verwertbaren Mengen gewonnen. Es ist dabei möglich, mit einem viel geringeren Mass an elektrischer Energie als bei den bisherigen Verfahren auszukommen.

Zwecks Durchführung des kürzlich patentierten Verfahrens wird eine Mischung von Schwefelbarium und Kohle mit einem Metall oder Metalloxyd im elektrischen Ofen erhitzt. Aus dem entstehenden Produkt wird durch am besten kochendes Wasser Barythydrat und Acetylen gebildet, während Schwefelmetall unangegriffen zurückbleibt. Das Acetylen kann in beliebiger Weise

seiner Verwendung zugeführt oder aufgespeichert werden, während das Erdalkalihydrat durch Wasser ausgezogen und auskrystallisiert wird. Es ist genügend rein, um sofort in der Technik Verwendung zu finden. Das ferner entstehende Schwefelmetall kann dann in beliebiger Weise zwecks Gewinnung des Schwefels oder für andere Zwecke weiter behandelt werden.

Als Metall wird vorzüglich Eisen oder Eisenoxyd angewendet, doch kann selbstverständlich auch jedes andere Metall Verwendung finden. Ebenso kann statt des Sulfids auch das schwefelsaure Salz zur Anwendung gelangen, welches zunächst bei dem Verfahren reduziert wird.

Beispiel: Eine Mischung aus 100 T. schwefelsaurem Baryt und 34 T. Koks wird zunächst gebrannt, wobei Sulfid mit einem grossen Ueberschuss von Kohle entsteht. Das Produkt wird aufs neue gepulvert, mit 26 kg Eisen- oder Stahlabfallen gemischt und der Behandlung im elektrischen Ofen unterworfen. Aus dem entstehenden Produkt erhält man durch Einwirkung von Wasser etwa 10 kg Acetylen und 100 bis 120 kg krystallisiertes Barythydrat.

Wofern man sich des Eisenoxyds statt des Eisenabfalles bedient, wendet man auf 100 kg schwefelsauren Baryt etwa 43 kg Koks und 35 kg Eisenoxyd an, um die gleichen Gewichtsmengen Acetylen und Barythydrat, wie oben angegeben, zu erhalten. Es ist selbstverständlich, dass diese Verhältnisse je nach der Reinheit der angewendeten Materialien und nach der Stärke des elektrischen Stromes variieren.

Bei Anwendung von Manganoxyd verwendet man für die gleichen Mengen von schwefelsaurem Baryt und von Koks etwa 40 kg des ersteren, die man zunächst durch Brennen in braunes Oxyd überführt und alsdann dem Gemenge von schwefelsaurem Baryt und Koks zusetzt.

Man kann sowohl Gleich- wie Wechselströme zur Ausführung des Verfahrens benutzen. Die Anwendung von Gleichstrom befördert wegen der von ihm ausgeübten elektrischen Wirkung die Abspaltung von Schwefel. Eine andere hier zu erwähnende Neuerung ist das gleichfalls durch Patente geschützte Verfahren zur Darstellung von Schwermetallen, bezw. deren Carbiden im Schmelzfluss von Louis Michel **Bullier** und der Société des Carbures Métalliques in Paris[1]). Aus der **Moissan**'schen Abhandlung ist es bekaunt, dass man durch Calciumcarbid auf Metalloxyde reduzierend wirken kann. Hieraus ist nicht zu entnehmen, dass eine gleiche Wirkung auch auf die Halogenverbindungen solcher Metalle möglich ist; denn mittels Kohlenstoff kann man wohl Metalloxyde reduzieren, aber nicht Metallchloride.

Nach Chemical News[2]) erscheint ferner die Reduktion der Chloride von Erdmetallen durch Calciumcarbid wahrscheinlich.

Hieraus kann man jedoch nicht schliessen, dass nun thatsächlich eine Reduktion stattfindet und in welchem Sinne eine solche erfolgen soll.

Es ist nun festgestellt worden, dass das Calciumcarbid, wenn es mit Halogensalzen unter Schmelzung in Berührung ist, durch Doppelzersetzung Carbide des in den Salzen enthaltenen Metalles oder auch einfach das Metall selbst liefern kann, falls letzteres sich nicht mit Kohlenstoff verbindet. In diesem letzteren Falle wird der Kohlenstoff in Freiheit gesetzt. Falls das Metall fähig ist, Carbidbildung zu veranlassen oder sich zu karburieren, kann man die Reaktion durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$(RCl_2)\,n + n\,CaC_2 = (RC)\,n + n\,(CaCl_2 + Cn.$$

In dieser Gleichung bedeutet R das Metall, welches aus seinem Chlorid als solches oder als Carbid hergestellt werden soll. Es ist hier beispielsweise angenommen, dass ein Atom des Metalles sich mit einem Atom Kohlenstoff verbindet, sodass eine gleiche Menge Kohlenstoff frei wird. Erfordert das neue Carbid mehr Kohlenstoff, so wird entsprechend weniger Kohlenstoff frei; bildet das Metall überhaupt kein Carbid, so wird der gesamte Kohlenstoff abgeschieden. In diesem Falle würde das sein: $= (C_2)\,n$.

Die neue Anwendung dieses Verfahrens ist für die Metallurgie von grosser Wichtigkeit. Gewisse Industriezweige des Metall- und Hüttenbetriebes haben noch Verfahren in Gebrauch, bei welchen auf nassem Wege gearbeitet wird und bei welchen es nötig ist, eine Reihe von chemischen Reaktionen auszuführen, um zu dem Metall zu gelangen. Als Beispiel mag hier die Herstellung des Nickels erwähnt werden. Bei dieser Fabrikation wird das Metall in einer der letzten Stufen seiner Herstellung in das Chlorsalz übergeführt; dieses Chlorsalz wird darauf durch Fällung in Oxyd verwandelt und nun mit grosser Schwierigkeit das Oxyd durch Kohle reduziert.

Mit Hilfe des Verfahrens vorliegender Erfindung genügt es, das gewöhnliche Her-

[1]) Compt. rd. 125, S. 839 ff.

[2]) 1897, I, S. 2 und 3.

stellungsverfahren mit der Erzeugung des Chlorsalzes zu beschliessen, dieses letztere alsdann zum Schmelzen zu bringen und es nunmehr mit Calciumcarbid zu behandeln. Unter diesen Verhältnissen vereinigt sich das Calcium des Calciumcarbides mit dem Chlor des Chlornickels, sodass das leicht schmelzbare Calciumchlorid gebildet wird, und das Metall sammelt sich am Boden des Reaktionsbehalters. Die während der Reaktion erzeugte Wärmemenge ist so gross, dass man in einem gewissen Zeitpunkt des Vorganges die Aussenbeizung entbehren kann. Sobald die Reaktion beendet ist, genügt es, auf dem Boden des Tiegels den Metallklumpen sich sammeln zu lassen, um ihn von der übrigen Masse zu trennen und darauf in dem Tiegel flüssig sein oder erkalten zu lassen.

Als Beispiel für die Anwendung vorliegender Erfindung mag die Herstellung von Mangancarbid erwähnt werden. Chlormangan wird in einem Tiegel aus siliciumfreiem Material bis zum ruhigen Fluss geschmolzen; darauf bringt man auf die Oberfläche Calciumcarbid in Pulver- oder Körnerform. Augenblicklich tritt die Reaktion ein, und man bemerkt, dass die Calciumcarbidteilchen glühend werden und schnell in Chlorid übergehen, während das Mangan sich in Carbid (Mn_3C) verwandelt, das sich am Boden des Tiegels in einem Bade von geschmolzenem Chlorcalcium absetzt.

Wenn man geschmolzenes Chlorzink anwendet und auf dasselbe Calciumcarbid (CaC_2) wirken lässt, vollzieht sich dieselbe Reaktion, das Zink destilliert und entzündet sich bei der Berührung mit der Luft. Es ist klar, dass bei der industriellen Verwertung des Verfahrens für Zink oder allgemein für flüchtige Metalle dieses Verfahren in geschlossenen, mit Kondensatoren verbundenen Apparaten ausgeführt wird.

Bei der Benutzung des Verfahrens vorliegender Erfindung zur Verarbeitung von Chlorblei erhält man als Reaktionsprodukt Bleimetall, frei von Kohlenstoff und Calcium.

Die neue Reaktion, auf die sich vorliegende Erfindung gründet, ist überhaupt für alle Metalle anwendbar und kann ganz besonders bemerkenswert für diejenigen Metalle sein, die sich nicht mit Kohlenstoff verbinden, weil es dadurch ermöglicht wird, diese Metalle direkt aus ihren Halogensalzen abzutrennen.

Es mag noch bemerkt werden, dass das vorliegende Verfahren sich ebenfalls für Halogendoppelsalze anwenden lässt. So kann man zur Herstellung von Aluminiumcarbid anstatt Chloraluminium (Al_2Cl_6) vorzugsweise Chloraluminiumchlornatrium $(NaCl)_2\,Al_2Cl_6$ benutzen.

Das Verfahren kann auch ausgeführt werden, indem man von den Oxyden ausgeht und indem man an Ort und Stelle die Chlormetalle herstellt, deren Metalle man gewinnen will. Wenn man in einem elektrischen Ofen (z. B. mit Gleichstrom) eine Mischung eines Halogenalkalidoppelsalzes und eines Metalloxydes in passenden Mengenverhältnissen schmilzt, von welchem Metalloxyd man das Metall gewinnen will, erhält man das Halogendoppelsalz des gewünschten Metalles, und es wird für die Anwendung des vorliegenden Verfahrens genügen, auf das so erhaltene geschmolzene Bad Calciumcarbid wirken zu lassen.

Das vorliegende Verfahren gestattet durch Behandlung von Mischungen der Halogensalze verschiedener Metalle die direkte Gewinnung von Legierungen dieser Metalle.

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy.* (Fortsetzung.)

Vorläufige Ergebnisse mit der Deflektionsmethode. Die folgenden vorläufigen Ergebnisse wurden vom Oktober bis Dezember 1896 erhalten, und zwar mit einigen der gewöhnlichen Metalle und Mineralien. Die Metalle waren gute Handelsartikel, da sie viel vom Kunsthandwerk angewandt wurden, ausser von Gold, Silber und Quecksilber, welche chemisch rein waren. Bei einigen Mineralien, wie Zinkblende, Stibnit u. s. w., war der elektrische Widerstand wahrscheinlich so hoch im Vergleich zu dem eingeschalteten Widerstand, dass die Resultate etwas niedrig sein konnten.

Nichtsdestoweniger ergeben sie einige wichtige Beziehungen, welche bestehen müssen, wenn der Cyanidprozess bei der Behandlung von Erzen angewandt wird.

Die elektromotorischen Kräfte der Metalle und Mineralien, welche in der Tabelle I mit einem Stern versehen sind, sind in Fig. 43 graphisch dargestellt. Auf der Y-Achse ist

das Potential in Volt und auf der X-Achse die Konzentration in Gramm-Molekülen und auch in Prozenten von KCy abgetragen.

Es muss bemerkt werden, dass die Kurven in den meisten Fällen sich sehr der logarithmischen Kurve nähern, welche die Theorie ergeben würde (s. Fig. 14 in Heft 3, S. 57), wenn man annimmt, dass der osmotische Druck der vorhandenen metallischen Ionen umgekehrt proportional der Konzentration des vorhandenen freien Kalziumcyanids ist, sie haben aber verschiedenen Ursprung.

Tabelle I.

Elektromotorische Kräfte der Metalle in Cyanid-Lösungen. Deflektions-Methode. Vorher gehende Versuche. Oktober—Dezember 1896.

	Ostwald's Normal-Elektrode = — 0,560 Volt			
	$\frac{M}{1}$ KCy	$\frac{M}{10}$ KCy	$\frac{M}{100}$ KCy	$\frac{M}{1000}$ KCy
	Volt	Volt	Volt	Volt
*Aluminium	+ 0,99	+ 0,90	+ 0,76	+ 0,40
*Zinkamalgam	+ 0,93	+ 0,82	+ 0,70	+ 0,44
*Zink, roh	nicht bestimmt	+ 0,77	+ 0,59	+ 0,39
*Kupfer	+ 0,81	+ 0,62	+ 0,37	+ 0,16
*Cadmium	+ 0,61	+ 0,57	+ 0,35	—
Cadmiumamalgam	+ 0,55	+ 0,31	+ 0,19	—
*Zinn	+ 0,45	+ 0,24	+ 0,17	+ 0,06
*Bornit	+ 0,45	+ 0,25	— 0,16	—
Kupferamalgam	+ 0,39(?)	+ 0,41	— 0,14(?)	— 0,12(?)
*Gold	+ 0,37	+ 0,23	+ 0,09	— 0,38
*Silber	+ 0,33	+ 0,15	— 0,05	— 0,36
*Kupferglanz	+ 0,29(?)	+ 0,25	+ 0,05	— 0,44
*Blei	+ 0,13	+ 0,05	+ 0,01	—
Zinnamalgam	nicht bestimmt	+ 0,01	— 0,07	— 0,12
Bleiamalgam		—	— 0,03	—
*Quecksilber	— 0,09	+ 0,01	— 0,11	—
Goldamalgam	—	—	— 0,13	— 0,26
*Antimon	+ 0,06	+ 0,03	— 0,03	—
*Arsenik	+ 0,04	— 0,05	— 0,21	—
*Wismut	+ 0,00	— 0,06	— 0,20	—
Niccolit	— 0,11	— 0,17	— 0,44	—
*Eisen	— 0,17	— 0,24	— 0,24	—
*Chalcopyrit	— 0,20	— 0,34	— 0,44	—
*Pyrit	— 0,28	— 0,42	— 0,48	—
*Galena	— 0,28	— 0,48	— 0,52	—
*Argentit	— 0,28	— 0,56	— 0,55(?)	—
Berthierit	— 0,30	— 0,52	— 0,52	—
Speisskobalt	— 0,30	— 0,33	— 0,50	—
Magnetopyrit	— 0,30	— 0,40	— 0,54	—
Fahlerz	— 0,36	— 0,52	— 0,52	—
Arsenpyrit	— 0,40	— 0,45	— 0,54	—
*Platin	— 0,40	— 0,46	— 0,50	—
Cuprit	— 0,43	— 0,55	— 0,57	—
*Elektr. Lampen-Kohle	— 0,46	— 0,52(?)	— 0,57	—
*Blende	— 0,48	— 0,52	— 0,55	—
Boulangerit	— 0,50	— 0,55	— 0,55	—
Bourmonit	— 0,50	— 0,55	— 0,56	—
Koks	— 0,52	— 0,52	— 0,42(?)	—
Ruby-Silbererz	— 0,54	— 0,53(?)	— 0,54	—
Stephanit	— 0,54	— 0,55	— 0,52(?)	—
*Stibnit	— 0,56	— 0,56	— 0,56	—

Es muss bemerkt werden, dass die elektromotorische Kraft des im Handel vorkommenden Zinkblechs durch Amalgamierung wahrscheinlich dadurch vermehrt wird, dass einige seiner Verunreinigungen die lokale Wirkung reduzieren, welche einige der erzeugten Ströme zum Kurzschluss bringt. Bei allen anderen Versuchen vermindert die Amalgamierung die elektromotorische Kraft der Kombination.

Bei einigen Substanzen, besonders bei Aluminium, Kupfer, Eisen, Platin und Gaskohle konnte man nur sehr schwierig übereinstimmende Resultate erhalten. Bei Aluminium und Kupfer schien dies daher zu rühren, dass diese Metalle das Bestreben haben, auf der Oberfläche des Metalles einen unlöslichen Ueberzug zu bilden, welcher einer weiteren Einwirkung hinderlich ist. Bei Kupfer und Eisen schien es gleichfalls an

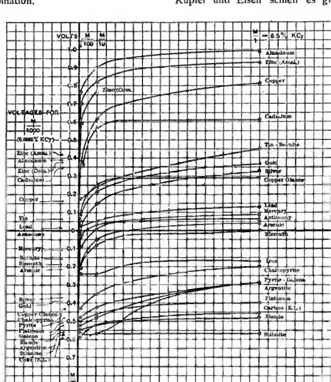


Fig. 43. Graphische Darstellung der EMK von Metallen und Mineralien.

dem Bestreben derselben zu liegen, ihre Wertigkeit zu verändern, welche von einer Veränderung in dem elektrischen Zustande begleitet wird. Bei Platin und Gaskohle schien es von dem veränderlichen Volumen von absorbiertem Gase herzurühren.

Bei der Untersuchung der Mineralien konnte man in allen Fällen nur schwierig einen vollkommenen elektrischen Kontakt zwischen der Platinzange und der rauhen Oberfläche des Minerals erhalten, so dass die Resultate nur provisorische waren, besonders da der Widerstand bei einigen derselben sehr hoch war. Nichtsdestoweniger waren die Versuche sehr interessant. Sie zeigen z. B., dass nicht alle Kupfererze eine starke Einwirkung auf den Strom haben. Reiner Kupferkies z. B. hat kaum mehr Einwirkung als reiner Pyrit, während Bornit und Kupferglanz eine sehr entschiedene Neigung haben, in die Lösung überzugehen. Cuprit ist anscheinend eben-

falls sehr wenig von Einfluss, obwohl dies eher von seinem hohen Widerstande als von einer schwachen Löslichkeit herrührt. Die löslichen Kupfer-Salze und Mineralien können infolge ihrer Nichtleitungsfähigkeit auf diese Art nicht untersucht werden.

Es ist indessen klar, dass reiner Kupferkies, Galena, Argentit, Magnetopyrit, Fahlerz, Arsenopyrit, Blende, Boulangerit, Bournonit, Rubinsilbererz, Stephanit und Stibnit, wenn diese Metalle von ihren Oxydationsprodukten befreit sind, anscheinend sehr wenig von Cyanid-Lösungen beeinflusst werden.

Ferner ist klar, dass ein Partikel metallischen Goldes in Beruhrung mit einem Partikel Pyrit in einer $\frac{M}{1}$ oder 6,5 % KCy-Lösung ein galvanisches Paar bildet, das gleich ist $+ 0,65$ Volt; in einer $\frac{M}{10}$ oder 0,65 % KCy-Lösung $+ 0,65$ Volt und in einer $\frac{M}{100}$ oder 0,065 % KCy-Lösung $+ 0,57$ Volt. Bei Zink hat man unter denselben Umständen (wenn man für die $\frac{M}{1}$ KCy-Lösung die Zahlen für amalgamiertes Zink einsetzt) und bei der Annahme, dass das Zink das elektropositivere Metall ist, und man das Potential des Goldes abzieht, Differenzen von $+ 0,56$, $+ 0,54$ und $+ 0,50$ Volt. Mit anderen Worten, diese Zahlen würden das Mass angeben, mit welchem in KCy-Lösungen von diesen Stärken das Zink sich zu lösen und das Gold niederzuschlagen bestrebt ist.

Gemäss diesen Zahlen scheint die Kraft, zu fallen, sich sehr wohl auch bei verdünnten Lösungen zu erhalten. Wenn ein Niederschlagen des Goldes nicht eintritt, was bisweilen in verdünnten Lösungen geschieht, so scheint dies zweifellos von einem Ueberzug von Zink-Cyanid oder Zinkhydrat herzurühren,

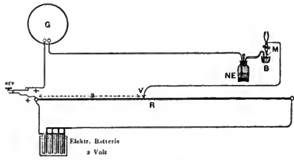


Fig. 44. Schema der Null-Methode.

der sich auf der Oberfläche des Zinks bildet und den Kontakt verhindert. Die Thatsache, dass die Anwendung einer geringen Menge von frischem Calciumcyanid oder Aetzkali in den Zinkgefässen wiederum eine Fällung hervorruft, scheint diese Erklärung zu begünstigen.

Die Null-Methode. Diese Methode ist in Fig. 44 im Umriss angedeutet. NE ist Ostwald's Normalelektrode. B ist die die Cyanidlösung enthaltende Zelle, in welche das zu untersuchende Metall taucht. Bei G befindet sich ein Galvanometer. R ist ein Widerstand, den ich bei meinen Versuchen in 10000 Teile geteilt habe. Eine Akkumulatorenbatterie von zwei Volt und die Kombinationszelle NE—B sind derartig verbunden, dass ihre beiden positiven Pole mit demselben Ende des eingeschalteten Widerstandes R verbunden ist. Der negative Pol der Batterie ist mit dem anderen Ende des Widerstandes R verbunden, so dass der ganze Strom der Batterie beständig durch R fliesst. Der letztere sollte genügend gross sein, um jede Erhitzung zu vermeiden und ein konstantes Potential zwischen den Enden von R zu erhalten. Das andere Ende der Kombination (der negative Pol) wird alsdann an dem Widerstande entlang geführt, bis eine gewisse Entfernung a erreicht ist, bei welcher die EMK von NE—B mit der EMK der Batterie für jenen durch a dargestellten Bruchteil von R im Gleichgewichte sich befindet. In diesem Falle tritt keine Abweichung des Galvanometers ein; an anderen Punkten wird das Galvanometer entweder nach rechts oder nach links abgelenkt, je nachdem zu viel oder zu wenig EMK zur Ausgleichung der NE—B vorhanden ist. Die EMK der Akkumulatorenbatterie

wird natürlich zuerst durch eine bei NE—B befindliche Latimer-Clark-Zelle kalibriert.

Diese Methode, die EMK einer Zelle zu bestimmen, wird verdientermassen als eine der zuverlässigsten betrachtet. Bei nicht polarisierenden Zellen lässt sie sicherlich nichts zu wünschen übrig. Denn es ist natürlich unmöglich, sofort das richtige Gleichgewicht zu treffen; und wenn die Verbindung nicht sofort am richtigen Punkte erfolgt, so wird die metallische Elektrode entweder eine positive oder eine negative Ladung aus der Akkumulatorenbatterie erhalten und ein genaues Ablesen wird dadurch unmöglich gemacht. Man muss die ganze in B befindliche Lösung auswechseln, bei M neue Elektroden einsetzen, die diffundierte Cyanidlösung aus NE entfernen u. s. w., bis diese Operationen vielleicht ein dutzendmal wiederholt worden sind. Wenn dies nicht geschieht, so sind die Resultate unzuverlässig. Mit der Deflektionsmethode können die Beobachtungen andererseits sehr rasch gemacht werden, und obgleich man leicht zu niedrige Ablesungen machen kann, wenn letztere nicht rasch erfolgen, selbst bei eingeschaltetem grossen Widerstand und einem genauen Spiegelgalvanometer, so scheint diese Methode doch für jene schnell polarisierenden Elektroden zuverlässig zu sein.

Wie ich bereits mitgeteilt habe und wie auch zuerst von Ostwald daraul hingewiesen wurde, können vollkommen übereinstimmende Resultate nur erzielt werden, wenn die Elektrode mit einem Medium umgeben ist, welches bereits mit seinen Ionen gesättigt ist.

(Fortsetzung folgt.)

VORLÄUFIGE ANZEIGE.

Da ich meine Versuche für einige Zeit unterbreche, teile ich vorläufig mit, dass das blaugraue offizinelle Eisenphosphat, mit schmelzendem Kaliumhydrat behandelt, ganz analoge Zersetzungsprodukte giebt, wie ich sie bei dem Ferrosulfat beobachtet habe (m. vergl. diese Ztschft. 1897, 5, S. 112 ff.). Es gelang mir auch bereits, die von mir beschriebene neue Substanz, Bythium, oder doch eine ihr sehr ähnliche, aus dem Phosphat abzuscheiden. Nähere Angaben bleiben vorbehalten.

Th. Gross.

REFERATE.

Ein Blei-Kadmium-Akkumulator. (l'Electricien 1900, S. 227.)

Dieser Akkumulator besteht aus einer positiven Oxyd-Platte und einer negativen, die mit einem leichten Kadiumniederschlag überzogen ist. — Bei der Konstruktion der positiven Elektrode ist das Hauptaugenmerk darauf gerichtet, ein

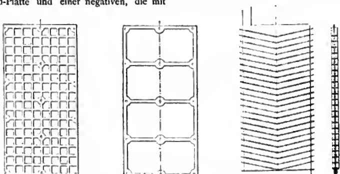


Fig. 45—47. Ein Kadmium-Akkumulator.

möglichst geringes Gewicht zu erzeugen. Sie besteht aus einem Gitter, auf dem ein Bleirahmen befestigt ist. Durch den gewöhnlichen Prozess, nach welchem die aktive Masse in das schwammige Bleihyperoxyd verwandelt wird, sammelt sich in dem Gitter eine schleimige Masse. Man erhält so eine sehr leichte Elektrode, welche keinen grossen Widerstand, besonders bei schnellen Entladungen, erzeugt.

Die negative Elektrode besteht aus einem Blatt aus isolierendem Material, gewöhnlich Celluloid, die vollständig mit einer Bleiplatte von 25 mm Dicke überdeckt wird. Auf diese Platte wird eine Reihe von Ringen gebracht, die ungefähr 10 mm breit und etwas länger als die Platte sind. Die Ringe sind 8 mm von einander entfernt und liegen schräg. Diese Ringe haben die Bestimmung, die Entwicklung der Gasblasen zu begünstigen, wie auch die kleinen Teilchen des Kadmiumniederschlags festzuhalten, die sich von der Platte loslösen konnten. Die Kanten der Platten bestreicht man mit Firnis,

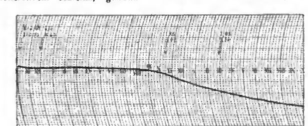


Fig. 48. Entladungskurve für 91,96 Ampèrestunden.

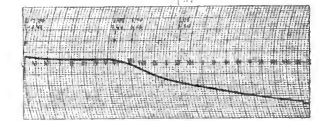


Fig. 49. Entladungskurve für 77,26 Ampèrestunden.

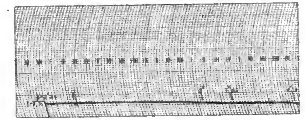


Fig. 50. Entladungskurve für 39,65 Ampèrestunden.

um hier einen Niederschlag des Kadmiums zu vermeiden.

Die so präparierte negative Platte wird durch die Elektrolyse in einer Lösung von Kadmiumsulfat wieder mit sehr feinkörnigem metallischem Kadmium bedeckt. Es sind auch Versuche gemacht worden, Kadmium auf Kohleplatten niederzuschlagen, welche ebensogute Resultate ergeben haben.

Während der Entladung verhält sich die positive Elektrode wie bei den Bleielementen, d. h. das Bleihyperoxyd wird reduziert. Bei der negativen dagegen löst sich das Kadmium, bildet Kadmiumsulfat und löst sich im Elelektrolyt. Bei der darauffolgenden Ladung wird die positive Platte oxydiert, und auf der negativen schlägt sich das bei der Zersetzung des Kadmiumsulfats freiwerdende Kadmium nieder.

Die Platten werden durch ein Celluloidblatt getrennt.

Es ist interessant, dass dieser Akkumulator sich verhält wie ein primares Element und dass hier eine Verschmutzung durch unlösliche Sulfate nicht zu befürchten ist, wie bei Blei-Bleiakkumulatoren. In der That, während beim Blei-Bleielement das Blei der negativen Elektrode am Ende einer Entladung bestrebt ist, sich in Bleisulfat zu verwandeln, und die positive ihrerseits, bei Fortsetzung der Entladung, vollständig verschmutzt wird, kann beim Blei-Kadmiumelement die freie Schwefelsäure sich ruhig mit dem Metallniederschlag verbinden, da ja das resultierende Salz im Elektrolyt loslich ist; die Entladung des Elements kann daher soweit wie man will fortgesetzt werden, selbst bis zur vollständigen Losung der negativen Platte. Die Potentialdifferenz sinkt nicht plotzlich, wie beim Blei-Bleielement, sondern allmählich.

Niederschläge von Metallen durch Elektrolyse aus nicht wässrigen Lösungen. Louis Kahlenberg. (Journal of Physical Chemistry, Mai 1900, S. 349.)

Eine Reihe von Versuchen, die angestellt wurden, um festzustellen, ob das Gesetz von Faraday auch für nichtwässrige Lösungen gilt, lieferten Resultate, die von allgemeinem Interesse sind, da hierüber bisher noch nichts bekannt gewesen ist.

Die allgemeine Anlage der Versuche war folgende: Eine bestimmte Menge wasserfreien Salzes wurde in einer bestimmten Menge eines konzentrierten Losungsmittels gelost. Die Losung wurde dann der Elektrolyse unterworfen und zwar die Kathode aus Platin und die Anode aus demselben Metall, dessen Salz in der Lösung war. Die Potentialdifferenz wurde für jeden Fall bestimmt. Die Menge des Metallniederschlags wurde mit dem in einem Silbervoltameter, das in denselben Stromkreis geschaltet war, ausgeschiedenen Silber verglichen. Natürlich wurde auch die Stromstarke durch das Voltameter gemessen. In dem Voltameter wurde eine wässrige Losung von Silbernitrat und zwar 1 : 7 verwandt. Die Temperatur betrug durchschnittlich 20° C.

Eine $\frac{n}{10}$ Losung von Silbernitrat in Pyridin, $1^1/_4$ Stunde einem Strome von 2 Volt Spannung ausgesetzt und bei einer Oberfläche der Kathode von 15 qcm wurde ein Niederschlag von 0,3827 g Silber erhalten, während das Voltameter 0,5849 g lieferte.

Eine $\frac{n}{10}$-Losung von Silbernitrat in Anilin wurde 5 Stunden dem Strome von 2 Volt Spannung ausgesetzt, die Kathodenoberfläche betrug 60 qcm. Das ausgeschiedene Silber betrug 0,1780 g, während das Voltameter 0,1788 g lieferte. Der Niederschlag war weiss, dick und fest.

Eine gesättigte Losung von Silbernitrat in Quinalin wurde $5^1/_4$ Stunde der Elektrolyse ausgesetzt. Stromspannung 2 Volt, Kathodenoberfläche 60 qcm. Der Niederschlag wog 0,2452 g, der im Voltameter 0,2501 g.

Eine Lösung von Bleinitrat in Pyridin, 4,4335 g Salz in 50 cc bei 50° C. 5 Stunden und 17 Minuten einem Strome von 3 Volt ausgesetzt und bei einer Kathodenoberfläche von 15 qcm ergab 0,0732 g Blei. Das Silber im Voltameter ergab 0,0745 g, was 0,0714 g Blei entspricht.

Eine 14proz. Lösung von Antimontrichlorid in Methylalkohol wurde 1 Stunde lang einem Strome von 1,8 Volt ausgesetzt bei einer Kathodenoberflache von 20 qcm. Das niedergeschlagene weisse Antimon wog 0,2239 g, wahrend das Voltameter 0,6156 g ergab, was 0,2280 g Antimon entspricht.

Ausgenommen bei der Lösung von Bleinitrat in Pyridin wird im Voltameter immer etwas mehr Silber gefällt, als wie das Faraday'sche Gesetz genau angiebt. Die Silberniederschläge, aus Silbernitratlösungen in Pyridin, Benzonitril und Anilin hatten eine bräunliche Farbe, die erst nach einem Alkoholbade und Erhitzung verschwand.

Abgesehen von den geringen Abweichungen, haben die Versuche bewiesen, dass das Faraday'sche Gesetz auch für konzentrierte Lösungen Gültigkeit behält.

Von Mr. W. C. Sicker wurden Versuche angestellt, ob Silbernitrat aus einer Silbernitratlosung in Pyridin bei Verwendung von zwei Platin-Elektroden, ferner, ob festes Silber aus einer Losung von Silbernitrat in Pyridin und Wasser vollständig gefällt werden kann.

Es wurden 50 ccm Losung verwendet. Die Versuche ergaben, dass festes Silber vollständig ausgeschieden wird aus einer Silbernitratlosung in Pyridin; ferner dass Silber aus einer Silbernitratlosung in Pyridin und Wasser vollstandig in dicker, weisser Form niedergeschlagen wird, unter der Voraussetzung, dass mindestens 2 Moleküle Pyridin für 1 Molekül Silbernitrat vorhanden sind.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Einrichtung an elektrolytischen Apparaten, welche die Benutzung des bei der Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffes zur selbstthätigen Zirkulation der Lauge ermöglicht. — Max Haas in Aue i. S. und Felix Oettel in Radebeul b. Dresden. — D. R. P. 114739.

Der eigentliche elektrolytische Behälter *a* ist mit Oeffnungen *l* versehen und derart in einem Laugenbehälter *L* eingebaut, dass die Lauge des elektrolytischen Behälters durch den aufsteigenden Wasserstoff über die Kante des Behälters hinweg in den äusseren Behälter getrieben wird, aus welchem sie durch die

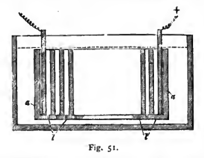


Fig. 51.

Bodenöffnungen des elektrolytischen Behälters wieder in diesen eintritt.

Galvanisches Element. — Carl Kaiser in Heidelberg. — D. R. P. 114740.

Die eine Zelle des zweizelligen Elements enthält eine Elektrode aus Kohle oder Braunstein und Eisenoxydhydrat als Depolarisator, die andere Zelle eine Kohlenelektrode und flüssige, gasförmige oder auch feste Kohlenwasserstoffe, die in einer alkalischen Flüssigkeit gelöst, absorbiert oder suspendiert sind. Das Eisenoxydhydrat kann in Eisenchlorid gelöst sein.

Herstellung negativer Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. — Ernst Waldemar Jungner in Stockholm. — D. R. P. 114905.

Die Elektrode wird aus Cadmiumoxyd hergestellt und eignet sich besonders als negative Polplatte für das durch Patent 110210 geschützte Primär- wie Sekundärelement mit unveränderlichem Elektrolyten. Das Cadmiumoxyd wird mit Wasser, dem eine kleine Menge Chlorammonium zugesetzt werden kann, aufgerührt und sodann auf ein Netz oder perforiertes Blech aus einem von Alkali nicht angreifbaren Metall ausgebreitet. Die Platte wird sodann getrocknet und in die Lösung eines Salzes eingesetzt, welches wie z. B. Chlorammonium mit Cadmiumoxyd eine aus basischen Cadmiumsalzen bestehende feste Masse zu bilden im stande ist. Nachdem die Elektrodenmasse hart geworden ist, wird die Platte als Kathode in ein Alkalibad eingesetzt und behufs Entziehung des Sauerstoffs und des Chlors der Elektrolyse unterworfen. Durch Einmischung von Eisen, Mangan, Kupfer oder Verbindungen dieser Metalle in die Cadmiumoxydmasse kann die Herstellung verbilligt werden.

Sammlerelektrode. — Accumulatoren- und Elektricitätswerke, A.-G. vorm. W. A. Boese & Co. in Berlin. — D. R. P. 115006. (Zusatz zum Patente 104243).

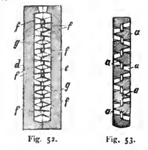


Fig. 52. Fig. 53.

An Stelle der in dem Hauptpatent benutzten dreieckigen Gebilde ist die Elektrode aus den dünnen Gebilden *a* zusammengesetzt. Auch hier zeigen die Spitzen sowohl zweier neben einander liegender, als auch zweier über einander liegender Gebilde abwechselnd nach entgegengesetzten Seiten. Die Elektroden werden in einer zweiteiligen Giessform hergestellt, deren Grundplatten *d e* mit zahnartig in einander greifenden Lappen *f* versehen sind. Ausschnitte *g* trennen die Lappen von einander. Die Lappen *f* je zweier auf einander folgender Reihen sind gegen einander versetzt.

Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern mit Metallskelett. — Rudolf Langhans in Berlin. — D. R. P. 115068.

Um das Skelett mit einem Uebersug zu versehen, der geeignet ist zur Tränkung mit den Erdsalslösungen und zur Hinterlassung eines festhaftenden Oxydüberzuges, wird eine hohen Widerstand bietende Lösung von Kohlehydraten oder Verbindungen derselben mit dem Glühkörperskelett als Anode und unter Verlegung der grösseren Stromdichte auf die Anode elektrolysiert. Als Elektrolyte dienen Lösungen von Cellulose oder anderen Kohlehydraten in Kupferoxydammoniak bezw. Nickeloxydulammoniak, ferner Lösungen von salpetersaurer Cellulose in Essigsäure oder von Kollodium in Aetheralkohol oder von essigsaurer Cellulose in Essigsäure mit Zusatz von Ameisensäure oder Ameisen- und Phosphorsäure.

ALLGEMEINES.

Stand der elektrotechnischen Industrie zu Berlin im Jahre 1900 nach dem Bericht der Aeltesten der Kaufmannschaft. Der Jahresbericht der Aeltesten der Kaufmannschaft bringt nachstehende Mitteilungen elektrotechnischer Firmen über den Stand der Industrie des verflossenen Jahres:

1. Die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft berichtet:

Ueber das erste Semester des verflossenen Jahres hinaus behauptete sich die günstige Entwickelung der elektrotechnischen Industrie, und lohnende Aufträge liefen bis dahin reichlich ein. Im letzten Drittel des Jahres schwächte sich indessen die geschäftliche Thätigkeit ab, das Tempo der rückläufigen Bewegung war aber mässig.

Da nun die übermächtig entwickelte Elektrotechnik auf den bisher von ihr bearbeiteten Gebieten nur Vorteil sich auf die Dauer kaum wird zu bethätigen vermögen, so erwächst ihr die Pflicht, an die Lösung neuer Aufgaben heranzutreten. Zur Erreichung dieses Zieles haben auch wir aussichtsvolle Versuche aufgenommen.

Unsere Fabriken zur Herstellung von Maschinen und Apparaten waren auch während des Jahres 1900 wieder um vollauf beschäftigt, so dass die vorliegenden Aufträge nur mit Hilfe von Ueberstunden bewältigt werden konnten.

In der Maschinenfabrik wurden im Berichtsjahre 20400 Dynamomaschinen und Motoren mit einer Gesamtleistung von 180000 KW., entsprechend ca. 245000 PS., hergestellt. Die Kleinmotorenfabrik, Schmiede- und Eisenkonstruktions-Werkstätten waren gleichfalls gut beschäftigt; die Arbeiten der letzteren haben indessen in neuerer Zeit etwas nachgelassen. Die Produktion der Apparatefabrik hat in diesem Jahre wiederum eine bedeutende Vermehrung erfahren, und die Zahl der wichtigeren, in derselben hergestellten Fabrikationsgegenstände, wie Bogenlampen, Messinstrumente, Elektrizitätszähler, beläuft sich auf viele Tausende.

Die angestrengte Thätigkeit in allen Betrieben führte einen so fühlbaren Mangel an Fabrikationsräumlichkeiten herbei, dass wir noch gegen Mitte des Jahres uns zur Errichtung von ausgedehnten, aber leichten Schuppen aus Eisenfachwerk entschliessen mussten.

Das Kabelwerk hot zwar in diesem Jahre Arbeitsgelegenheit in reichem Masse, die Fabrikationswerte überstiegen um ein bedeutendes das vorbergegangene Jahr, doch hatte ein scharfer Wettbewerb eine wesentliche Reduktion der Verkaufspreise zur Folge. Während die Preise der Metalle, von denen Kupfer und Blei für die Fabrikation am meisten in Betracht kommen, durchschnittlich in der vorjährigen Höhe sich bewegten, ging Gummi im Laufe der ersten Hälfte des Jahres allmählich zurück, um bis zur Mitte des zweiten Semesters wieder emporzuschnellen. Seitdem ist ein langsames, aber stetiges Fallen zu beobachten. Dagegen erfuhren und erfahren Textilstoffe und Harze teils infolge von Rohmaterial-Verteuerung, teils infolge von Kartellverbindungen immer noch eine wesentliche Preissteigerung.

In der Fabrikation elektrischer Kabel tritt der Schwachstrom durch die nicht länger aufzuschiebende Umwandlung oberirdischer Fernsprech- und Telegraphenlinien in unterirdische Kabel jetzt mehr und mehr in den Vordergrund, nachdem der Verbrauch von Starkstromkabeln durch die verringerte Bauthätigkeit der elektrotechnischen Industrie eine namhafte Einschränkung erfahren hat. Für sehr hohe Spannungen fangen zu diesem Zweck besonders konstruierte Kabel an, sich in Licht- und Kraftzentralen mit umfangreichen Leitungsnetzen mehr und mehr einzubürgern.

Grössere Bedeutung scheint auch in praktischer Beziehung die Funkentelegraphie zu erlangen, deren Pflege und Ausbildung wir uns seit geraumer Zeit zugewendet haben. Für unsere Marine wurde eine grössere Zahl vollständiger Stationen in Auftrag gegeben, mit denen u. a. die Ausrüstung sämtlicher Schiffe des ostasiatischen Geschwaders erfolgt ist, während weitere Ausrüstungen in Aussicht genommen sind. Besonders erwähnenswert sind die Versuche auf dem Gebiete der drahtlosen Mehrfachtelegraphie. Wir haben dieselben im Anschluss an die wissenschaftlichen Arbeiten des Herrn Geheimrats Professor Dr. Slaby unternommen, welcher am 22. Dezember v. J. in Anwesenheit Seiner Majestät des Kaisers einen Vortrag in unserem Sitzungssaale hierüber hielt.

In der Metallfabrikation hat Aluminium infolge der Billigkeit einen vorläufig allerdings noch bescheidenen Platz neben Kupfer als Stromleitungsmaterial errungen.

Auch die Produktion unserer Kohlenfaden-Glühlampe ist wesentlich gestiegen, und wenn im Verhältnis zu dieser auch die Fabrikation der Nernstlampen noch nicht ins Gewicht fällt, so ist die Zahl der Ablieferungen im zweiten Semester bereits recht erheblich. Wir haben nach erfolgreichen Versuchen in kleineren Städten mit Einführung dieser zusehends sich noch verbessernden Lampe in dem Wirkungsgebiete der Berliner Elektrizitäts-Werke begonnen und stellen dieselben einstweilen in verschiedenen Grössen und Lichtstärken von 25 bis 150 Kerzen her. Da der Bedarf unserer eigenen Beleuchtungsanlagen und Tochtergesellschaften aller Wahrscheinlichkeit nach erhebliche Anprüche an die Produktion stellen wird, so muss der Zeitpunkt, zu dem wir die Lampen weitesten Kreisen zugänglich machen, späterer Entschliessung vorbehalten bleiben.

Die Zahl unserer Angestellten betrug Ende des Berichtsjahres mehr als 17000.

Der Export von elektrischen Maschinen, Apparaten und Installationsmaterialien hat an Ausdehnung gewonnen, und es ist Aussicht vorhanden, dass derselbe besonders infolge der Anerkennung, welche die deutsche Elektrotechnik auf der Pariser Weltausstellung gefunden hat, noch steigen wird. Bei der Ausfuhr kommen jetzt namentlich auch sehr grosse Dynamomaschinen in Betracht, und in letzter Zeit sind Bestellungen aus solchen Gegenden hier eingegangen, die bisher ihren Bedarf ausschliesslich in Amerika deckten. Aber trotz dieser Erfolge dürfen wir uns darüber nicht täuschen, dass wir den harten Kampf mit der handelspolitisch begünstigten amerikanischen Konkurrenz auf die Dauer nur aufnehmen können, wenn uns bei Abschliessung der neuen Verträge ähnliche Erleichterungen gewährt werden.

Von Elektrizitätswerken haben wir auch im verflossenen Jahre eine grosse Zahl neu erbaut und erweitert. Die Gesamtzahl der von uns ausgeführten Elektrizitätswerke, einschliesslich Kraftstationen für Strassenbahnen, beträgt 250 und ihre Leistung mehr als 320000 PS. Bei dem Bau elektrischer Zentral-Stationen wird der Umstand vielfach störend empfunden, dass den Elektrizitäts-Gesellschaften das Recht zur Beantragung des Enteignungsverfahrens nicht zuerkannt ist, obgleich der Bau elektrischer Zentralstationen ebenso im öffentlichen Interesse liegt und gemeinnützige Zwecke verfolgt wie andere Unternehmungen, welchen dieses Recht ohne weiteres zusteht.

Von Strassenbahnen unseres Systems befanden sich einschliesslich der Erweiterungsbauten 72 im Betrieb oder Bau. Die Gleislänge ist auf 1485 km, die Zahl der Wagen auf ca. 3800, die der Wagenmotoren auf mehr als 5000 gestiegen.

Auf der Pariser Weltausstellung waren wir durch unsere hauptsächlichsten Fabrikate in sechs Abteilungen vertreten, und jede derselben wurde mit dem Grand prix ausgezeichnet.

2. Bericht der Berliner Elektrizitätswerke: Im verflossenen Geschäftsjahr gelangten die sehr umfangreichen Bauten, welche in Gemässheit des mit der Stadtgemeinde Berlin geschlossenen Vertrages zur Versorgung wichtiger Gebiete mit Elektrizität erforderlich waren, zur Ausführung. Die Arbeiten wurden unter Zuhilfenahme der Nächte derart gefördert, dass sowohl die Primärzentralen, als auch die Unterstationen im grossen Ganzen bereits zum Herbst 1900 den Betrieb aufnehmen konnten. In den betreffenden Stadtbezirken steht nunmehr gleichfalls den Interessenten Elektrizität in beliebigen Mengen zur Verfügung; hiermit ist ein durch lange Verhandlungen mit den städtischen Körperschaften verursachter Missstand beseitigt, der für viele Gewerbetreibende und Hausbesitzer zu einer wirklichen Kalamität geworden war.

Bereits in dem letzten Bericht hatten wir darauf hingewiesen, dass die Errichtung neuer Dampfanlagen im Innern der Stadt mit mannigfachen Nachteilen und Unzuträglichkeiten verbunden sei, und dass man in den neuen Stadtbezirken deshalb zur Anlage von Unterstationen hätte schreiten müssen, denen statt des Dampfes hochgespannte Elektrizität als Betriebskraft aus unseren Zentralen an der Oberspree und am Südufer (auf dem

früher der Petroleum-Lagerhof-Gesellschaft gehörigen Gelände) zugeführt wird; diese Betriebskraft dient dort zur Umwandlung der Elektrizität in Ströme der Netzspannung. In beiden genannten Primäranlagen sind fünf Maschineneinheiten von je 4000 PS. im Betriebe, drei weitere in Montage, während die Leistung der von ihnen mit Elektrizität versorgten Maschinen and Akkumulatoren in den Unterstationen der Mariannenstrasse, Pallisadenstrasse, Voltastrasse und Königin Augustastrasse ca. 28000 PS. beträgt.

In unseren sämtlichen Stationen standen dem Betriebe am Ende des Jahres für die Stromversorgung gegen 100000 PS. in Maschinen und Akkumulatoren zur Verfügung.

Der vergrösserten Anlage entsprechend hat sich auch die Zahl der angeschlossenen Lampen und Motoren vermehrt, und es betrug der Anschluss, umgerechnet auf Lampen von 16 NK., 962460.

Die Stromerzeugung belief sich auf 76322513 Kilowattstunden und hat das Vorjahr mit 26836629 Kilowattstunden überflügelt, obgleich die oben bezeichneten, erst im Spätherbst fertiggestellten Anlagen nur kurze Zeit auf die Stromabgabe Einfluss übten. Nutzbar abgegeben wurden im Berichtsjahre, für welches die Ergebnisse vorliegen, 60624348 Kilowattstunden. Der weitaus grösste Stromverbrauch entfällt auf Strassenbahnen, welche 26527540 Kilowattstunden beansprucht haben und für welche 12600 PS. in Bereitschaft gehalten werden mussten. Auch der Motorenbetrieb hat eine wesentliche Steigerung wiederum erfahren; die hierfür abgegebene Energie von 20820611 Kilowattstunden überragt schon die für Beleuchtung gelieferte Elektrizität von 13276192 Kilowattstunden namhaft. Die Erkenntnis bricht sich immer mehr Bahn, dass die Entnahme von Elektrizität aus unseren Werken auch den grösseren Betrieben häufig wirtschaftliche Vorteile vor der Selbsterzeugung bietet. Trotz der nicht zu unterschätzenden regelmässigen Zunahme des Lichtabsatzes, welcher durch Einführung der Nernstlampe, wie wir glauben, noch gehoben werden wird, weil der sparsame Verbrauch das elektrische Licht auch Kreisen zugänglich macht, die aus ökonomischen Rücksichten auf dessen Vorzüge bisher verzichteten, verschärft sich das Missverhältnis von Licht und Kraft von Jahr zu Jahr, und die Voraussetzung, von der man bei Festsetzung des billigen Krafttarifes ausging, dass nämlich die Betriebskraft lediglich als Nebenprodukt betrachtet werden müsste, verliert allmählich jede Berechtigung.

Die Kohlennot und die mit ihr verbundene Preissteigerung übte auf die Betriebsergebnisse naturgemäss einen schädigenden Einfluss, welcher jedoch, wie wir hoffen, in nicht zu ferner Zeit überwunden sein wird; denn nachdem die Preise der englischen Kohle nahezu auf das Niveau vom Jahre 1899 wieder gesunken sind, werden auch die deutschen Gruben die Notierungen des Vorjahres auf die Dauer kaum aufrecht zu erhalten vermögen.

4. Die Firma Siemens & Halske Aktiengesellschaft teilt folgendes mit:

Das vergangene Jahr war gleich seinen Vorgängern für uns ein befriedigendes. Freilich hat die Geldknappheit im Laufe desselben eher zu- als abgenommen, auch war der Wettbewerb noch weiter im Steigen begriffen. Dennoch ist es uns bisher gelungen, teils durch Steigerung des Umsatzes, teils durch Verbesserung des inneren Betriebes einen befriedigenden Erfolg zu erzielen.

Die Steigerung des Umsatzes, von der wir in den früheren Jahren zu berichten hatten, hat sich auch im Jahre 1900 fortgesetzt und hält bisher (Anfang 1901) noch in mässigem Umfange an. Wir haben derselben seit 1896 durch grössere Neubauten Rechnung getragen, halten es aber nicht für wünschenswert, solche Vergrösserungen ins Ungemessene wachsen zu lassen, sind vielmehr bestrebt gewesen, den vermehrten Anforderungen durch intensivere Ausnutzung unserer Betriebsmittel gerecht zu werden. Die Neubauten sind zu einem gewissen Abschluss gelangt und werden vorläufig zur Ruhe kommen, wenn unsere neuen, bis auf einen Teil der inneren Einrichtungen fertigen Werkstätten für Lichtkohlenfabrikation und Eisenbahnsicherungswesen erst werden bezogen sein.

Im grossen und ganzen ist anzunehmen, dass die innere Ausgestaltung unserer neuen, bezw. neugeplanten Fabrikräume mit leistungsfähigen Maschinen, unter Adoptierung vorteilhafterer Fabrikationsmethoden, einen Fortschritt der Fabrikation im Quantum auf etwa das Anderthalbfache gegenüber früheren Jahren herbeigeführt hat.

Neben der Lage des Geldmarktes geboten uns allgemeine Vorsichtserwägungen, die eigenen Unternehmungen zu beschränken. An die Stelle dieser traten indessen vielfach Unternehmungen in fremder Regie, so dass 42 Elektrizitätszentralen im In- und Auslande teils vollendet, teils uns neu übertragen wurden, während 18 Bahnlinien teils umgewandelt, teils ausgebaut und zum Ausbau in Angriff genommen wurden, darunter die umfangreichen Linien der Bau- und Betriebsgesellschaft für städtische Strassenbahnen in Wien.

Die elektrische Kraftübertragung hat angefangen, die grossen Erwartungen, welche auf sie gesetzt wurden, zu rechtfertigen; sie hat insbesondere für Berg- und Hüttenwerke einen grossen Umfang angenommen und scheint bestimmt, auf die ganze Berg- und Hüttentechnik einen wesentlichen Einfluss auszuüben. Dieser Einfluss wird besonders dadurch gefördert, dass die Verwertung der Abfallgase mit Hilfe elektrischer Uebertragung gerade in der gegenwärtigen Zeit, wo die Ausnutzung aller Hilfsquellen ein unabweisbares Gebot der Oekonomie wird, steigenden Anklang findet.

Im Zusammenhang damit haben unsere vor etwa 7 Jahren an den Markt gebrachten Gesteinsbohrmaschinen mit elektrischem Antriebe sowohl im Auslande wie im Inlande an Verbreitung erheblich zugenommen. Insbesondere wurde auf einer Minette-Grube durch unsere Drehbohrmaschine die Möglichkeit dargethan, lange Aufschlussstrecken mit einer bisher nicht erreichten Schnelligkeit vorzutreiben; auch gestattete die Verwendung der elektrischen Kraftübertragung für Gesteinsbohrmaschinen die Ueberwindung von Entfernungen, für welche die früheren Methoden nicht ausreichten.

Fortschreitende Verbesserungen der Konstruktion bildeten einen Ausgleich gegenüber dem leichten Sinken der Marktlage; insbesondere gipfelte die Arbeit mehrerer Jahre in der Herstellung von Installationsmaterialien, welche sich bereits einen gewissen Vorrang auf dem Weltmarkt gesichert haben.

In der Kabelfabrikation haben neben den Starkstrom-, besonders Hochspannungskabeln, die Kabel für Telephonie jetzt diejenige Bedeutung erlangt, deren Eintreten man schon längere Zeit voraussehen konnte.

Auf dem Gebiete des Bahnwesens wurden Versuche mit einem elektrisch betriebenen Zuge auf der Wannseebahn in Angriff genommen und damit der elektrische Betrieb zum ersten Mal in Deutschland auf eine Vollbahn verpflanzt. Eine zweite Anwendung auf einer Vollbahn sind wir im Begriff, in Holland auszuführen.

Auf die von uns mitbegründete Studiengesellschaft für elektrische Schnellbahnen sei hier nur insofern verwiesen, als aus der Thätigkeit dieser Gesellschaft das Bestreben hervorgeht, durch Gewinnung neuer Objekte für die Zukunft vorzubauen.

Das System der unterirdischen Stromzuführung hat Dank dem Umstande, dass es sich im Winter 1899/1900 glänzend in Berlin bewährte, auch ausserhalb Berlins erheblich an Wertschätzung gewonnen.

Auf dem Gebiete des Schwachstroms erhielten wir neue Aufträge infolge wesentlicher Verbesserungen unserer Apparate. Insbesondere sei hier auf unser Vielfachschaltsystem für Telephoncentralen hingewiesen, welches von der Reichspostverwaltung im Amt 3 Berlin bereits eingeführt ist und im Amt 4 eingeführt wird.

Elektrische Schiffskommando- und Zeichenübertragungsapparate fanden steigende Beachtung, die sich in einer bedeutenden Anzahl von Aufträgen äusserte. Hier mag auch ein Steuerapparat nach einem neuen uns patentierten System angeführt werden, der zum ersten Mal gegen Ende des Jahres 1900 ausgeführt wurde.

Im Ganzen sind wir, wie aus Vorstehendem hervorgeht, bemüht gewesen, dem etwaigen Sinken der Konjunktur gegenüber durch erstklassige Technik und ökonomische Ausnutzung der technischen Hilfsmittel gerüstet zu sein. Wenn wir bisher nicht in der Lage waren, jenes Sinken an unserer eigenen Umschlagziffer zu konstatieren, so glauben wir, diese der Solidität unserer Arbeit und unserer geschäftlichen Beziehungen wenigstens zum Teil zurechnen zu dürfen; wir sehen darin einen Fingerzeig für die Zukunft.

4. Die **Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co.**, Nürnberg, die eine Zweigniederlassung in Treptow bei Berlin besitzt, berichtet:

Das Jahr 1900 kann, was unsere Branche anlangt, den vorhergehenden Jahren nicht als gleich günstig an die Seite gestellt werden. Die rückläufige Konjunktur in einzelnen Zweigen der Industrie, die internationale Geldknappheit, die ungünstige Börsenlage, endlich die hohen Kohlenpreise sind nicht ohne Einfluss auf die Gesamtentwicklung der elektrotechnischen Industrie geblieben, und es dürften besonders die kleineren Elektrizitätsfirmen die Einwirkung dieser ungünstigen Faktoren empfunden haben.

Unsere Fabrikationsthätigkeit hat im Berichtsjahre keine Verminderung erfahren. Die eingelaufenen Bestellungen hielten sich ungefähr auf der Höhe des Jahres 1899, der Verkauf in Maschinen und Umwandlern zeigt sogar eine Mehrung um ca. 14000 PS.

Einige Produktionsziffern geben wir nachstehend. An Messapparaten (Strom- und Spannungsmesser, sowie Elektrizitätszähler) wurden hergestellt 33200 gegen 30200 im Vorjahre, ferner 213 Scheinwerfer und Parabolspiegel gegen 205 im Vorjahre, 28700 Kilowatt Transformatoren gegen 15500 im Vorjahre. Die Zahl der erzeugten Bogenlampen ist ziemlich gleich geblieben. Die Zahl unserer Angestellten ist von 8000 auf 9909 gestiegen.

An grösseren Aufträgen sind uns u. a. zugefallen: Elektrische Centralen für Licht und Kraft in Athen, Worms, Giessen, Oberhausen, Pfungstadt, Straubing, Hammer, Kempten, Oelsnitz i. Erzg., Heilsberg, Kandel i. Pf., Apolda, Kirchberg i. S., Wiehl i. Rhld., Kappelrodeck, Bammenthal, Schönlanke, Unterhaus, Centrale Kykkelsrud bei Christiania, Erfurt, Gengenbach, Lindau, Meldorf, Nordhausen. Erweiterungen erfuhren die Anlagen in Breslau, Vizzola, Aachen, Nürnberg, Ulm, München, Hannover, Mainz, Barmen, Hamm, Königsberg, Köln, Cassel, Dresden, Würzburg, Bergamo, Palermo, Neuhaldensleben, Stuttgart, Barcelona, Bergen, Christiania.

Neue Bahnanlagen wurden von uns in Neapel ausgeführt, ferner eine Probestrecke in Amsterdam; für die Strassenbahn in Oporto lieferten wir Wagenausrüstungen. Erweiterungen der Bahnanlagen wurden vorgenommen in Turin, bei der Isarthalbahn, in Zwickau, Hohen-Schönhausen bei Berlin, Hamm, Königsberg, Mühlhausen, Oberstein-Idar, Türkheim, Würzburg, Augsburg-Hannstetten, bei den Bergischen Kleinbahnen, Ulm, Augsburg, Düsseldorf, Schandau, Nordhausen. Ausserdem lieferten wir eine Reihe von elektrotechnischen Anlagen, Krahnanlagen, Beleuchtungs- und Kraftverteilungsanlagen für Bahnhöfe, Anlagen für landwirtschaftliche sowie grossindustrielle Betriebe, endlich für Heer und Marine.

Die Löhne blieben etwa in gleicher Höhe mit dem Vorjahre. Von den für unsere Fabrikation in Betracht kommenden Rohmaterialien waren teurer:

Ruhr-Steinkohlen . . .	um ca. 25 pCt.
Böhmische Braunkohlen .	„ „ 60 „
Garn	„ „ 20 „
Glaswaren	„ „ 5 „
Dagegen sind billiger geworden:	
Walzeisen	um ca. 30 pCt.
Dynamobleche	„ „ 25 „
Schwarzbleche	„ „ 30 „
Seide	„ „ 10 „

Kupfer war, abgesehen von den verschiedenen Schwankungen im Laufe des Jahres 1900, im Dezember 1900 gegenüber den Notierungen im Januar 1900 ziemlich unverändert.

5. Die »**Union, Elektrizitäts-Gesellschaft**« berichtet:

Das verflossene Jahr hat die elektrotechnische Industrie, welche bis dahin eine unvergleichlich schnelle Entwicklung genommen hatte, in etwas ruhigere Bahnen gelenkt. Im allgemeinen ist der Grund hierfür in der durch politische Ereignisse noch gesteigerten Zurückhaltung des Geldmarktes zu suchen, der nach den stattgehabten aussergewöhnlichen Anspannungen einer Erholung und Konzentration der Kapitalkraft bedurfte.

Die eingetretene Versteifung des Geldmarktes hat auf die elektrotechnische Industrie insofern einen nachteiligen Einfluss ausgeübt, als die Möglichkeit zur Entrierung von Unternehmergeschäften, die eine finanzielle Mitwirkung erforderten, eingeschränkt wurde und die Realisierung grösserer Projekte dieser Art hinausgeschoben werden musste.

Wenn aber auch nach dieser Richtung hin das Geschäft sich nicht weiter ausdehnen konnte, so steht dem doch andererseits die erhebliche Verbrauchszunahme an elektrischen Artikeln, sowie der sich mehrende Bedarf für die Erweiterung bestehender Anlagen und die fortschreitende mannigfaltige Verwendung der Elektrizität gegenüber.

Mit welcher Schnelligkeit die elektrische Industrie in Deutschland bei Eroberung ihres Arbeitsfeldes insbesondere in den letzten 4 Jahren zu Werke gegangen ist, davon geben nachstehende Zahlen ein Bild:

	1. Okt. 1895	1. März 1900	Seit 1. März im Bau, bez. beschlossen
Anzahl d. betrieb. Elekt. Werke . .	180	652	122
„ „ angeschloss. Glühlampen .	602986	2623893	
„ „ angeschloss. Bogenlampen	15396	50070	
„ „ angeschloss. PS.	10254	106368	
Leistg. d. Masch. u. Acc. in K. W.	40471	230058	
	1. Aug. 1896	**1. Sept. 1900**	**Seit 1. Nov. im Bau, bez. beschlossen**
Anzahl d. elekt. betrieb. Strassen-Bahnen . .	47	128	28
„ „ Streckenlänge in km . . .	583	2868	821
„ „ Gleislänge in km	854	4254,8	1053
„ „ Motorwagen .	1571	5994	
Gesamtleistung d. f. d. elektr. Bahnen betr. verwend. Masch. in K. W.	18560	92498	

Es erscheint ganz natürlich, dass es in diesem Schritt nicht weitergehen konnte; indes sind die Aussichten für die Zukunft keineswegs so ungünstig geworden, dass sich direkte Absatzschwierigkeiten für die Erzeugnisse der elektrischen Industrie befürchten liessen. Die grosse Zahl der geschaffenen Anlagen bedingt infolge des Verschleisses der Materialien eine von Jahr zu Jahr fortschreitende Vermehrung des regulären Bedarfs an elektrischen Artikeln. Es hat sich dies auch schon in dem abgelaufenen Jahre wesentlich bemerkbar gemacht.

Das Bedürfnis für Neuanlagen von Centralen und Strassenbahnen wird zwar auf die Dauer nachlassen, jedoch dürfte die elektrische Industrie in dem Ausbau der bestehenden Anlagen dieser Art in Zukunft eine Quelle dauernder Thätigkeit finden. Was die Centralen für Licht und Kraft anbelangt, so gewinnen diese Betriebe von Jahr zu Jahr an Ausdehnung, da der Konsum an elektrischer Energie sich fortgesetzt steigert, wodurch fortwährend Neuinstallationen zwecks Erweiterung der bestehenden Einrichtungen notwendig werden.

Die bestehenden Strassenbahn-Gesellschaften haben ebenfalls durchweg eine gute Entwicklung aufzuweisen, was auch in Zukunft (bei gleichem Schritt mit den allgemeinen wirtschaftlichen Verhältnissen) der Fall sein dürfte, wodurch sie in die Lage kommen, den Verkehrsbedürfnissen in weitgehendster Weise durch Schaffung neuer Linien, selbst solcher, die eine weniger gute Frequenz aufzuweisen haben, die aber zur Arrondierung des Betriebsnetzes dienen oder bei der zukünftigen Entwicklung des Verkehrswesens eine wesentliche Rolle spielen, zu entsprechen. Letzteres gilt insbesondere mit Bezug auf den Vorortsverkehr, insofern er nicht über die Grenzen des Lokalverkehrs hinausgeht.

Nach den in jüngster Zeit sich geltend machenden Bestrebungen der Behörden, mit Rücksicht auf die in den Grossstädten zu Tage tretende Wohnungsnot der Arbeiterbevölkerung, neue, gesunde Wohnstätten in der Umgebung der Städte zu schaffen, gewinnt die Ausgestaltung des Vorortbahnverkehrs ganz besonders an Bedeutung.

Die »Union« hat hierauf schon seit langem ihr Augenmerk gelenkt und in ihrem Geschäftsbericht über den elektrischen Vollbahnbetrieb im allgemeinen und speziell mit Rücksicht auf den Vorortbahnbetrieb Bericht erstattet.

Wie schon oben erwähnt, hat die Elektrizität auf anderen Gebieten ebenfalls in der vielgestaltigsten Verwendung immer mehr Eingang gefunden; auch dies ist in dem Geschäftsbericht der Union zum Ausdruck gekommen.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Union auch im abgelaufenen Geschäftsjahre im Auslande mit der Ausführung sehr bedeutender Anlagen beschäftigt gewesen ist und wiederum erhebliche Aufträge von ausländischen Gesellschaften hat. Hoffentlich führen die schwebenden Verhandlungen über die neu abzuschliessenden Handelsverträge zu einem günstigen Ergebnis, damit die deutsche elektrische Industrie auch fernerhin ihren Platz auf dem Weltmarkte behaupten kann.

6. Die Aktien-Gesellschaft Mix & Genest, Telephon- und Telegraphen-Werke, berichtet:

In dem letzten Geschäftsjahre ist gegenüber dem vorhergehenden eine sehr erhebliche Steigerung in der Zahl und Grösse der Aufträge eingetreten, so dass eine Vermehrung des Aktienkapitals um eine Million Mark notwendig wurde. An der Vermehrung des Geschäftsumfanges hatten das Privatgeschäft und die Aufträge für Behörden gleichen Anteil. Beträchtlich grösser als früher waren die Aufträge für die Reichspostverwaltung und auch der nach fast allen Ländern der Erde gehende Export von Schwachstrom-Erzeugnissen, an dessen Mittelpunkt sich Berlin immer ausgesprochener entwickelt.

Der trotz der stetig zunehmenden Konkurrenz sehr vermehrte Absatz an Telephon-Apparaten ist in erster Linie auf rasche Einführung unserer Nah- und Fern-Mikrophone zurückzuführen. Zum Gebrauche auf den Staatsfernsprechlinien sind ungefähr 130000 Stück dieser Mikrophone in dem letzten Jahre durch die Reichspostverwaltung in Auftrag gegeben worden.

Bezüglich unserer Installationen ist hervorzuheben, dass eine sehr erhebliche Zahl von Stadtfernsprechvermittelungsämtern vorzugsweise mittleren Umfanges in Deutschland ausgeführt worden und dass in Blitzableiter-, Rohrpost-, Telephon- und Signalanlagen weit grössere Aufträge als bisher (besonders fürs Ausland) vorgelegen haben. Als neuer Fabrikationszweig ist ausserdem die Herstellung von Beleuchtungsarmaturen für Starkstrom zu unserem bisherigen Geschäftsgebiete hinzugetreten.

Die andauernde Preissteigerung fast aller Roh-Materialien zu Beginn des Jahres machten eine Heraufsetzung der Noticrungen für einen Teil der Fabrikate erforderlich; jedoch war es nicht möglich, angesichts der zunehmenden Konkurrenz, mit dem Steigen der Materialpreise gleichen Schritt zu halten.

Preisausschreiben des Deutschen Acetylenvereins. Es wird eine auf experimenteller Basis beruhende Kritik der jetzt gebräuchlichen (resp. angewandten) Prüfungsmethoden zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid verlangt. Bei dieser Untersuchung sollen sowohl alle einzelnen Arbeitsbedingungen als auch die sich hieraus für die analytische Praxis ergebenden Vorschriften ermittelt und festgestellt werden.

Für die Bestimmungen der Gasausbeute des Calciumcarbides sind die verschiedensten Vorschläge gemacht worden, sowohl in Bezug auf die Menge des zur Untersuchung anzuwendenden Carbides, als auch bezüglich der Menge des Zersetzungswassers und schliesslich hinsichtlich der Messung des Gasvolumens.

Alle diese Vorschläge haben bisher weder eingehende Prüfung durch andere gefunden, noch ist über ihre Brauchbarkeit von dritter Seite eingehend berichtet worden.

Es wird deshalb durch obige Preisaufgabe zu einer Untersuchung über alle bei der Bestimmung der Gasausbeute des Acetylens vorkommenden Verhältnisse aufgefordert.

Die Arbeit muss insbesondere folgende Punkte berücksichtigen:

1. Ist es statthaft, die eingesandte Probe zwecks Auswahl eines kleineren Musters für die Analyse noch zu zerkleinern und wie gross sind die dabei entstehenden Fehler? oder muss die ganze Probe vergast werden?
2. Zersetzung des Carbides und Konstruktion des Zersetzungsgefässes.
3. Messung des Gasvolumens und Feststellung der entwickelten Gasmengen.
4. Vorschläge für einen geeigneten Apparat nebst Angabe der Arbeitsvorschriften für die gesamte Carbidbestimmung.
5. Belegunalysen mit verschiedenen Carbidsorten, sowie Angaben der Genauigkeit der Analysen.

Es ist selbstverständlich, dass diejenige Methode die geeignetste sein wird und den Vorzug verdient, welche sich mit den im chemischen Laboratorium vorhandenen Hilfsmitteln begnügt, dass aber auch jedes andere Verfahren annehmbar ist, welches mit leicht beschaffbaren Spezialapparaten arbeitet.

Der ausgesetzte Preis beträgt 200 Mk. Als Ablieferungstermin für die Arbeiten wird der 1. Januar 1902 festgesetzt. Die für die etwaigen Versuche erforderlichen Carbidproben werden auf Wunsch unentgeltlich zur Verfügung gestellt. Bei etwaigen neuen

Apparaten sind Zeichnungen mit einzureichen. Die Ernennung der Preisrichter behält sich der Vorstand vor. Die Arbeiten sind anonym, mit einem Motto versehen, z. H. des Vorsitzenden, Prof. Dr. Dieffenbach-Darmstadt, einzureichen, an welchen auch Gesuche um Uebersendung von Carbidproben zu richten sind.

In einem, mit gleichem Motto versehenen, verschlossenen Couvert sind Name und Adresse des Verfassers anzugeben.

Die preisgekrönte Arbeit, sowie auch die anderen Arbeiten werden, soweit sie geeignet erscheinen, in der Vereinszeitschrift veröffentlicht und wird dafür ein Honorar von 10 Mk. pro Druckseite gewährt.

Darmstadt und Charlottenburg.

Der Vorsitzende des Vereins:
Dr. Dieffenbach.
Der Vorsitzende des Ausschusses:
Dr. Adolph Frank.

Ueber die gegenwärtige Lage der Elektrizitätsindustrie entwirft der »Dresd. Anz.« folgendes Bild: Von den industriellen Werten, die in letzter Zeit an der Börse in die Baissebewegung hineingezogen worden sind, standen in erster Reihe die elektrischen. In den letzten Tagen machte es sogar den Eindruck, als wenn das Publikum anfinge, alles Vertrauen in diese neueste Industrie zu verlieren, nachdem sie kaum einen für Deutschland höchst ehrenvollen Siegeszug vollendet hatte. Diese Erscheinung fordert zu einer eingehenden Prüfung heraus, um festzustellen, ob es sich in diesem Falle am eine vorübergehende ökonomische Wellenbewegung handelt, wie sie für jede Industrie unausbleiblich ist, oder ob die elektrotechnischen Unternehmungen auf irrigen Voraussetzungen errichtet worden sind und für die Zukunft keine Existenzberechtigung in dem bisherigen Umfange nachweisen können. Um diese Frage zu beantworten, empfiehlt es sich zunächst, die Verhältnisse von Elektrizitäts-Gesellschaften zu analysieren, welche notorisch notleidend geworden, oder sogar schon zusammengebrochen sind. Bei dieser Analyse ergiebt sich nun die unumstössliche Thatsache, dass zunächst finanzielle Verwickelungen verhängnisvoll geworden sind, die auch jede andere Industrie über kurz oder lang hätten ruinieren müssen. Wenn irgend ein industrielles Unternehmen eine Anzahl von anderen Unternehmungen gründet, um auf diese Verpflichtungen und Lasten abzuwälzen und sie zum dienenden Werkzeuge zu machen, dabei aber einen grösseren finanziellen Anteil an diesen anderen Gesellschaften behält, und zwar, um sie in der Abhängigkeit zu erhalten und ausbeuten zu können, so entsteht ein circulus vitiosus, der notwendig zum schlimmen Ende führt. Am ekiatantesten ist diese finanzielle Misswirtschaft bei dem Zusammenbruch der Firma Kummer in die Erscheinung getreten, aber auch bei einigen anderen Elektrizitäts-Gesellschaften lässt sich deren schwierige Lage auf dieselbe Ursache zurückführen. Man mache also nicht die Elektrizität für die grossen Verluste verantwortlich, welche bei einigen Gesellschaften lediglich auf schlechter Geschäftsführung und dem Unverstand in finanziellen Dingen basieren.

Die andere Frage, wie es mit der Lebensfähigkeit der elektrotechnischen Industrie im allgemeinen beschaffen sei, lässt sich nur an der Hand der Statistik, welche sich über die ganze Welt erstreckt, und nach Prüfung der Bedürfnisfrage beantworten, für welche die Wissenschaft ein wertvoller Führer ist. Man braucht sich nur auf den technischen Hochschulen für die Umwälzung zu orientieren, welche durch die Elektrotechnik sich in der ganzen Maschinenindustrie und der Mechanik überhaupt vollzogen hat, um zu der festen Ueberzeugung zu gelangen, dass die Elektrotechnik durchaus nicht an der Grenze des Greisenalters bereits steht, sondern erst die jugendliche Sturm- und Drangperiode durchmacht. Um so überwältigender wird diese Ueberzeugung, je mehr man von der Wahrnehmung durchdrungen wird, dass keine andere Industrie, vielleicht mit Ausnahme der Chemie, in so direkter und ständiger Berührung mit der reinen Wissenschaft steht, wie die elektrotechnische. Aus diesem Umstande erklärt es sich, dass fortwährend auf diesem Gebiete theoretische Probleme zur praktischen Lösung gelangen und den elektrischen Unternehmungen immer neue Erwerbszweige sich darbieten. Es giebt in der That kaum noch eine menschliche Einrichtung, bei der die Elektrizität nicht eine Rolle spielt, oder im Begriffe steht, Anwendung zu finden. Diesen Vorteil der Vielseitigkeit besitzt keine andere Industrie. Mögen es Hüttenwerke oder Schiffswerften, Brauereien oder Buchdruckereien, mögen es grosse Maschinenbauanstalten oder das kleine Gewerbe sein, überall ist die Elektrizität eingedrungen, überall hat sie Verbesserungen der Arbeitsmethoden erzielt, deren Nachahmung Allgemeingut werden wird und sicher der elektrischen Industrie auf lange Zeit eine gute Zukunft verspricht.

Man kann davon absehen, dass die grosse Zahl elektrischer Bahnen und die vielen Elektrizitätswerke für Licht und Kraft, die in den letzten zehn Jahren gebaut worden sind, eine solide dauernde Kundschaft für die elektrotechnischen Fabriken bilden werden; man braucht nur einen Blick auf die amerikanischen Verhältnisse zu werfen, um den Kleinmut abzuschütteln, der das deutsche Publikum erfasst zu haben scheint. Während man in Deutschland vielfach glaubt, einem endgiltigen Niedergang der elektrotechnischen Industrie gegenüberzustehen, zeigt Amerika, welches auf demselben Gebiete bisher schon vielmehr geleistet hatte als Europa, einen so ungeheuren Aufschwung, wie man selbst dort, im Lande der ökonomischen Ueberraschungen, für unmöglich gehalten hat. Auch in Amerika haben sich im Beginn des verflossenen Jahrzehnts grosse Elektrizitäts-Gesellschaften durch finanzielle Verwickelungen in eine Notlage gebracht. Durch Schaden klug gemacht, haben sich seitdem die amerikanischen Elektrizitäts-Gesellschaften fast ausschliesslich dem Fabrikationsgeschäft zugewandt, und gerade diese Thatsache ist der stärkste Beweis dafür, dass die elektrotechnische Industrie durchaus lebensfähig ist und in der gegenwärtigen allgemeinen Krisis viel weniger Anlass zur Beunruhigung bietet, als manche andere Industrie, deren Prosperität nur auf der Massenproduktion beruht oder deren Leistungen sich auf kleine Gebiete beschränken.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Zacharias, Joh., Ingenieur. **Die Akkumulatoren zur Aufspeicherung des elektrischen Stromes, deren Anfertigung, Verwendung und Betrieb.** Verlag von Hermann Costenoble in Jena, mit 294 Abbildungen. 22 Mark.

Der bekannte Verfasser hat den grössten Wert darauf gelegt, die Entwickelung des Akkumulators in konstruktiver Hinsicht an der Hand zahlreicher Abbildungen darzustellen und insbesondere der Konstruktion der Platten breitesten Raum zu gewähren. Völlig neu hinzugekommen ist die Untersuchung der Rohmaterialien für die Fabrikation. Das Werk enthält: Konstruktion

der Akkumulatoren; Materialkunde und Chemie; Herstellung der Akkumulatoren; Bau von Batterien und Apparaten.

Friedberg, Wilhelm, technischer Chemiker. **Die Verwertung der Knochen auf chemischem Wege.** Eine Darstellung der Verarbeitung von Knochen auf alle aus denselben gewinnbaren Produkte, insbesondere Fett, Leim, Düngemittel, Phosphor und phosphorsaure Salze. Mit 81 Abbildungen. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Wien, A. Hartlebens Verlag. Preis 4 M. Eleg. gebdn. 4 M. 80 Pf.

Wie der Titel besagt, behandelt das in zweiter, vollständig neu bearbeiteter Auflage vorliegende Werk die Industrien, welche sich auf die Verwertung der Knochen auf chemischem Wege gründen. Das Hauptaugenmerk wurde bei der Abfassung darauf gerichtet, die einzelnen Verfahren so zu schildern, dass bei Ausführung derselben so viel als möglich alle sich ergebenden Produkte gewonnen und in solche Form gebracht werden, dass sie wertvolle Waren bilden. Alle Schilderungen sind in solcher Weise gehalten, dass der Leser aus ihnen mit Leichtigkeit zu ersehen im Stande ist, welche Fabrikationszweige er in seinen speziellen Verhältnissen mit Nutzen betreiben kann. Bei der Bearbeitung der vorliegenden zweiten Auflage dieses Werkes hat der Verfasser dem mechanischen Teile der Verwertung der Knochen durch die Einfügung der Beschreibung der wichtigsten neuen Maschinen eine sehr bedeutende Erweiterung zuteil werden lassen. Der rein chemische Teil wurde durch die Schilderung des Verfahrens der Phosphorbereitung auf chemischem Wege und durch einen Abschnitt über das Färben der Knochen erweitert. Das Werk enthält in seiner jetzigen Form die vollkommenste Schilderung der Verwertung der Knochen auf chemischem Wege.

Wedding, Professor Dr. H. Das Eisenhüttenwesen. Erläutert in acht Vorträgen. Mit 12 Figuren im Text. Geh. 90 Pf., geschmackvoll geb. M. 1,15. (»Aus Natur- und Geisteswelt.« Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen aus allen Gebieten des Wissens. 20. Bändchen.) Verlag von B. G. Teubner in Leipzig.

In dem schmucken, mit guten Abbildungen versehenen Bändchen wird uns zunächst die Erzeugung des schmiedbaren Eisens bei Holzkohlenfeuerung geschildert und dann gezeigt, welche gewaltigen Aenderungen mit der Erfindung des Hochofenprozesses eintraten. Der Verfasser belehrt uns über die chemischen, physikalischen und geologischen Grundlagen derselben, über die Eisenerze und Brennstoffe, über die verschiedenen Eisenarten und ihre Benennungen, um dann die Erzeugung der verschiedenen Eisenarten und die dabei in Betracht kommenden Prozesse zu schildern, insbesondere auch die in unserer Zeit besonders wichtigen Formgebungsarbeiten und die Härtung. Der letzte Abschnitt ist dem schlimmsten Feind des Eisens, dem Roste, gewidmet.

Das inhaltreiche und dabei billige Bändchen können wir warm empfehlen.

Haefke, Dr. Hermann, Städtische und Fabrik-Abwässer. Ihre Natur, Schädlichkeit und Reinigung. Mit 80 Abbildungen. Wien, A. Hartlebens Verlag. Preis 8 M. Eleg. gebdn. 8 M. 80 Pf.

Die Frage der Beseitigung, beziehungsweise Reinigung der städtischen und Fabrik-Abwässer interessiert gegenwärtig weite Kreise; sie ist an vielen Orten eine geradezu brennende Frage geworden. Es sind deshalb neben den Sachverständigen vielfach Beamte und Privatpersonen gezwungen, zu dieser Frage Stellung zu nehmen. Die bisherige Fachlitteratur macht es im allgemeinen und ganz besonders den Nichtfachleuten recht schwer, sich die nötige Orientierung zur Bildung eines selbständigen Urteils zu verschaffen. Neben umfangreichen Quellenwerken bietet die Abwässerlitteratur eine grosse Zahl kleinerer Arbeiten und Aufsätze, welche teils als selbständige Schriften herausgegeben, teils in den bezüglichen Zeitschriften zerstreut veröffentlicht sind. Eine Schrift, welche in knapper Form möglichst alles Notwendige enthält, existierte aber bisher nicht.

Dem Verfasser ist es gelungen, mit dem vorliegenden äusserst reichhaltigen, sorgfältig bearbeiteten Buche diese Lücke auszufüllen, und verdient dasselbe als Arbeit eines vorzüglichen Praktikers durch seinen das ganze Gebiet erschöpfenden Inhalt bei allen, welche die Abwässerreinigung interessiert, freundliche Aufnahme.

Schnabel, Dr. Karl. Handbuch der Metallhüttenkunde. Berlin 1901, Verlag von Julius Springer. 2. Auflage, I. Bd. Mit 715 Abbildungen im Text. Preis 28 Mark.

Der Verfasser hat in dem vorliegenden ersten Bande seines gross angelegten Werkes die hüttenmännische Gewinnung des Kupfers, des Bleies, des Silbers und des Goldes dargestellt. Unseres Wissens dürfte hier überhaupt die ausführlichste Monographie über diesen Gegenstand vorliegen. Der Stoff ist in der Weise behandelt, dass zuerst für jedes der Metalle die physikalischen und chemischen Eigenschaften dargestellt sind, worauf sich die für die Gewinnung in Betracht kommenden Erze, eventl. auch die bei derselben in Betracht kommenden Reaktionen anschliessen. Die Gewinnung selbst ist in eingehendster Weise behandelt. Es sind sowohl die Apparate, die Oefen, wie auch die Hilfsmaschinen und die einzelnen Operationen aufs genaueste beschrieben. Zahlreiche Durchschnitts- und technische Zeichnungen mit genauer Angabe der Masse ermöglichen es dem Hüttenmann, sich über jeden einzelnen Punkt in diesem Werke Rat zu holen. Besonders ist hervorzuheben, dass auch die elektrochemischen Methoden eingehende Berücksichtigung finden. Es sind hier sowohl diejenigen des Inlandes und insbesondere die des Auslandes, wo ja die elektrochemische Verhüttung viel weiter vorgeschritten ist als bei uns, in Berücksichtigung gezogen. Das Werk ist in jeder Beziehung vorzüglich ausgestattet; es enthält nicht weniger als 715 Figuren im Text, und es sei jedem, der eine ausführliche Darstellung des Hüttenwesens benötigt, aufs wärmste empfohlen.

Das Licht und die Farben. Sechs Vorträge, gehalten im Volkshochschulverein München. Von Prof. Dr. L. Graetz. Mit 113 Abbild. Geh. M. 1.—, geschmackvoll geb. M. 1.25. (»Aus Natur und Geisteswelt.« Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen aus allen Gebieten des Wissens. 17. Bändchen.) Verlag von B. G. Teubner in Leipzig.

Ernährung und Volksnahrungsmittel. Sechs Vorträge, gehalten von Professor Dr. Johannes Frentzel. Mit 6 Abbildungen im Text und 2 Tafeln. Geh. 90 Pf., geschmackvoll geb. M. 1.15. (»Aus Natur und Geisteswelt.« Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen aus allen Gebieten des Wissens. 19. Bändchen.)

Vogel, Dr. E., Taschenbuch der Photographie. 8. und 9. Aufl., geb. M. 2,50. Berlin, Verlag von Gustav Schmidt (vorm. Robert Oppenheim).

Barbillion, L., Production et emploi des Courants alternatifs. (Scentia No. 11.) Verlag von G. Carré und C. Naud, Paris.

Hadamard, J., La Série de Taylor, et son prolongement analytique. (Scentia No. 12.) Verlag von G. Carré und C. Naud, Paris.

GESCHÄFTLICHES.

Die **Deutsche Industrie-Gesellschaft** m. b. H., Berlin W. 30, Zietenstr. 18, stellt einen Zeittarifapparat für Elektrizitätszähler her, auf welchen wir hier aufmerksam machen. Derselbe ist eine Einrichtung, welche den Zweck hat, die Angaben eines Elektrizitätszählers bei gleichem Elektrizitätsverbrauch für beliebig zu wählende Tagesstunden automatisch im bestimmten Verhältnis zu verändern. Dazu wird in das Räderwerk des Zählers ein aus zwei Zahnrädern bestehendes Zwischengetriebe geschaltet, welches eine Tourenübersetzung in jedem beliebigen Verhältnis eintührt, sodass sich die Zeiger des Zählers mit erhöhter oder verminderter Geschwindigkeit in den für den Sonderbedarf festgesetzten Stunden (z. B. 2 : 5 oder 3 : 1) drehen.

Die Deutsche Industrie-Gesellschaft fertigt den Apparat in drei Ausführungsformen; die erste Form bilden Tarifapparate, welche durch Ueber- oder Untersetzung, in jedem gewünschten Verhältnis die verbrauchten Kilowattstunden auf einer Zählwerksskala registrieren, damit dieselben zu einem Einheitspreise den Konsumenten berechnet werden können.

Die zweite Ausführungsform sind Tarifapparate, welche die verbrauchten Kilowattstunden auf zwei Zählwerksskalen dergestalt markieren, dass die während der höchsten Belastungszeit verbrauchten Kilowattstunden auf der einen Skala, und die während der übrigen Betriebszeit entnommene Energie auf der zweiten Zählwerksskala angezeigt werden. —

Die dritte Ausführung geschieht in der Weise, dass die Tarifapparate die innerhalb einer bestimmten Zeit verbrauchten Kilowattstunden gleichzeitig auf eine zweite Zählerskala übertragen, welche alsdann als Zuschlag oder Nachlass- zum Gesamtverbrauch verrechnet werden.

Endlich kann jeder Tarifapparat, gleichviel von welcher Ausführung, noch durch ein Uhrenzifferblatt mit Zeigerwerk komplettiert werden, welches direkt oder entfernt von demselben als stets sichtbare Kontrolle für den Gang des Apparates und auch als genau regulierte Normaluhr dient. Namentlich den Konsumenten der Landzentralen bezw. in Orten, wo Mangel an öffentlichen und sicher gehenden Uhren zu herrschen pflegt, dürfte diese Normaluhr eine sehr willkommene Beigabe sein! —

Durch Aufstellung von Zählern, welche mit dem vorstehend beschriebenen Tarifapparat verhanden sind, wird die Möglichkeit geboten, für diejenigen Tagesstunden, in welchen eine schwache Belastung der Zentralen stattfindet, einen ermässigten Tarif einzuführen, um dadurch die Elektrizität weiteren Kreisen zugänglich zu machen. Dass hier grosse betriebswirtschaftliche Vorteile thatsächlich erzielt werden, liegt auf der Hand, denn es werden dann Lichtkonsumenten, denen bisher infolge der hohen Preise für Lichtentnahme die Elektrizität zu teuer war, und infolge dessen einer anderen, billigeren Beleuchtungsart den Vorzug gaben, für das elektrische Licht gewonnen werden, wie z. B. Fabriken, grössere Restaurants, Cafés, Säle, Hotels, Kellereien und sonstige gewerbliche Betriebe (als Bäckereien), ferner diejenigen Kreise, welche Bedarf an elektrischer Energie nur während der Tagesstunden haben. —

Da der Tarifapparat den Nachweis führt, zu welchen Tageszeiten eine Stromentnahme aus dem Netz eines Elektrizitätswerkes stattgefunden hat, werden die Besitzer indirekter Anschlüsse die Ladungen ihrer Batterien nur z. Z. des niedrigen Tarifs entnehmen. Hierdurch wird die Stromentnahme gleichmässig auf alle Tagesstunden verteilt.

Der billigere Tarif wird dem Bau kleiner Zentralen seitens einzelner Konsumenten entgegen wirken.

Die Firma Telephon-Fabrik Aktiengesellschaft vorm. J. Berliner macht auf ihre neu erschienene Preisliste aufmerksam. Die Firma befasst sich nicht nur mit der Herstellung der normalen Telephontypen nebst Zubehör, sondern auch von Spezial-Apparaten für verschiedene Sonderzwecke, z. B. Hochspannungsstationen, Telephon-Apparate für den Sprechverkehr auf Telegraphenleitungen, Apparate für Gruben und Schiffe in ganz besonders geeigneter Ausführung u. s. w.

Interessenten erhalten die Preisliste gratis und frei zugesandt.

Der Behrend-Akkumulator. Als Stromquellen für die Elektromedizin und insbesondere für die Röntgen-Apparate kommen — abgesehen von den Fällen, wo direkter elektrischer Lichtanschluss gegeben ist — Primärelemente und Akkumulatoren in Betracht. Der Entwickelung und dem Fortschritt der Technik gemäss haben in letzter Zeit die Akkumulatoren die Primärelemente mehr und mehr verdrängt. Leider haben aber auch jene bisher noch allerlei Mängel gehabt. Mit Recht klagt man über die grosse Empfindlichkeit der Batterien gegen Stoss und Ueberanstrengung, über die rasche Abnahme der Kapazität, über das plötzliche Versagen infolge innerer unsichtbarer Störungen, über die Schwierigkeit des Transports, das Zerspringen der Glaszellen, das Spritzen oder Herausrinnen der Säure, über die häufigen Reparaturen und nicht zuletzt über die hohen Anschaffungskosten. Bekanntlich wird am schnellsten eine ausserordentliche Kapazität bei den Batterien entwickelt, bei denen die Säure am leichtesten in die Füllmasse der Elektrodenplatten eindringen kann; aber alle diese Batterien haben den grossen Fehler, dass die Füllmasse aus porösen Bleioxyden bezw. Bleischwamm, die nicht sehr fest mit dem Bleiträger verbunden ist, bei Stoss und Erschütterung herausfällt, dadurch einen Kurzschluss und damit die Unbrauchbarkeit der ganzen Batterie hervorrufen kann. Ohnehin wird ja schon, mag auch die grösste Sorgfalt angewendet werden, durch die regelmässige Benutzung der Apparate die Füllmasse immer poröser, es lösen sich fortwährend Teile los, die auf den Boden fallen und sich immer höher und höher dort anhäufen, bis der untere Teil der Platte erreicht und der Kurzschluss da ist. Jeder Arzt wird das bei seinen transportablen Batterien schon beobachtet haben.

Nach langen Versuchen ist es nun dem Elektrotechniker Behrend (Frankfurt a. M.) gelungen, einen neuen, aber schon bestens bewährten Akkumulator zu konstruieren, der eine wirklich erstaunliche Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit aufweist. Der Erfinder erkannte mit sicherem Blick, dass das einzig wirksame Mittel, die Füllmasse am Abbröckeln zu verhindern, der mechanische Druck sei und handelte demgemäss. Das Behrend'sche System hat eine vollkommene Aenderung des bisherigen Charakters der Zellen vorgenommen; bei den neuen Akkumulatoren wird die ganze Zelle zu einem festen Block gestaltet, den ein Glasgefäss oder ein solches aus Hartgummi umschliesst und ihm Halt verleiht. Das die aktive Masse festhaltende Material ist Glaspulver, dessen Korngrösse durch jahrelange Versuche festgestellt wurde und das den ganzen Akkumulator vollständig ausfüllt. In diesem Glaspulver, das die Säure gleich einem Schwamme aufsaugt, sind die Platten eingebettet. Jetzt aber kommt das Interessanteste: Rechts und links von der in der Mitte befindlichen positiven Platte sind die beiden negativen Platten eingebaut; sämtliche Platten stehen auf dem Boden der Zelle auf; zwischen ihnen befindet sich aber je eine Platte aus dem wohlbekannten Faser-

stoff Loofah. Dieser hat nun die Eigenschaft, sich zur Säure neutral zu verhalten und in ihr Jahre lang unbeschädigt stehen zu können; ausserdem quillt er in der Säure sofort stark auf und presst dadurch von allen Seiten das Glaspulver fest an die Platten. Alle vorerwähnten Missstände werden auf diese Weise vollkommen vermieden, und diese Akkumulatoren besitzen daher nicht nur eine ausserordentliche Lebensdauer, sondern weisen im Gebrauch nicht nur keine Abnahme, sondern sogar eine kleine Zunahme der Kapazität auf. Trotz der unvergleichlich höheren Brauchbarkeit und Leistungsfähigkeit, trotz der erhöhten Zuverlässigkeit und Sicherheit ist die neue Batterie nicht teurer als die sonstigen elektromedizinischen Akkumulatoren. Dabei ist die Behandlung die denkbar einfachste. Die bekannte Firma Friedrich Dessauer in Aschaffenburg hat die Behrend'schen Batterien, die in den meisten Staaten patentiert sind, für ihre Röntgen-Apparate zu eigen gemacht und ist in der Lage, nicht nur für ihre und andere Röntgen-Apparate, sondern auch für alle medizinischen Zwecke diese vorzüglichen Batterien zu liefern. Sie darf sich das Verdienst zusprechen, durch Einführung dieser Batterie eine wesentliche Beförderung der Anwendung der elektromedizinischen Apparate, insbesondere der Röntgen-Apparate, und damit einen grossen Fortschritt auf diesem Gebiete gebracht zu haben. Diese Batterien werden in verschiedenen Typen hergestellt, und erhalten Interessenten auf Anfragen bereitwilligst Auskunft, wie auch alle sonstigen Wünsche Berücksichtigung finden.

Selbstverständlich eignen sich die Behrend-Akkumulatoren auch zu allen anderen Zwecken sowohl transportabler, wie stationärer Natur, Kraftübertragung und Beleuchtung.

(»Elektrot. Rundschau«, Frankfurt a. M.)

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21 h. K. 18943. Elektrischer Ofen mit beweglichen und hintereinander geschalteten Elektroden. — Charles Albert Keller, St. Quen, Frankreich.

Kl. 48a. Sch. 15842. Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter auf elektrolytischem Wege. — Ehregott Schröder, Berlin.

Kl. 21 h. A. 8332. Verfahren zur Herstellung einer die Elektrodenplatten vollständig umschliessenden Celluloidhülle. — Baron H. T. d'Arnould, Paris.

Kl. 21 h. B. 27758. Negative Polelektrode für Zinksammler. Zus. z. Patent 96082. — Léger Bomol & Bisson, Borgés & Cie., Paris.

Kl. 21 h. J. 5728. Sammlerelektrode, welche aus kleinen streifenartigen Teilelektroden besteht. — Victor Jeunty, Paris.

Kl. 21 h. R. 14376. Nichtleitende, säurefeste Bestandteile für elektrische Sammler, wie Kästen, Zwischenwände, Leisten und Unterlegklötze. — Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik, Neckarau-Mannheim.

Kl. 21 f. V. 3957. Verfahren zur Herstellung von Carbidfäden aus Kohlefäden, die mit Metallsalzen getränkt sind. — W. L. Völker, London.

Kl. 48a. C. 6856. Vorrichtung zum Nachbilden von Reliefs und ähnlichen Formen in Metall auf elektrolytischen Wege. Zus. z. Patent 95081. — Elektrogravüre, G. m. b. H., Leipzig-Sellerhausen.

Kl. 21 h. J. 5919. Verfahren zur Verbesserung der Stromerzeugung bei Erdelementen. — Emil Jahr, Berlin.

Kl. 12n. C. 8914. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd. — Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim a. M.

Kl. 21 b. B. 25639. Sammlerelektrode. — Carlo Bruno, Rom.

Kl. 21 h. C. 7274. Galvanisches Element, bei welchem die stahlförmige Kohlenelektrode am Boden und im Deckel des Elementgefässes festgestellt ist. — Wilhelm Erny, Halle a. S.

Kl. 21 b. K. 18426. Elektrodenmasse für Stromsammler. — Reinhold Knoeschke, Leipzig.

Kl. 21 b. L. 12946. Positive Polelektrode für galvanische Elemente. — V. Ludvigsen, Kopenhagen.

Kl. 21 b. W. 16371. Zweipolige Sammlerelektrode. S. Lloyd Wiegesnd, Philadelphia.

Kl. 21 f. R. 14135. Verfahren zur Zündung von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse in Wechselstrom-Dreileiteranlagen. Zus. z. Patent 130746. — Carl Raab, Kaiserslautern.

Kl. 48a. W. 16770. Verfahren zur Herstellung harter Niederschläge aus magnetisch erregbaren Metallen auf galvanoplastischem Wege. — F. Walloch, Berlin.

Kl. 21 g. K. 20577. Verfahren zum Isolieren von elektrotechnischen Zwecken dienenden Eisenblechen. — Hans Kamps, Menden i. W., Reg.-Bez. Arnsberg.

Kl. 40a. T. 6348. Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen. — Eduard Haag, Halensee bei Berlin.

Kl. 21 g. R. 14512. Elektrischer Flüssigkeitsunterbrecher. — Gebrüder Ruhstrat, Göttingen.

Kl. 21 g. R. 14935. Elektrischer Flüssigkeitsunterbrecher. Zus. z. Anm. R. 14512. — Gebrüder Ruhstrat, Göttingen.

Kl. 21 g. S. 14432. Elektrolyt für Aluminium-Flüssigkeits-Kondensatoren oder Gleichrichter. — Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 12q. F. 13040. Verfahren zur Herstellung von Azoxykörpern auf elektrolytischem Wege. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning, Hochst a. M.

Kl. 12l. B. 23902. Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen. — Dr. Willy Bein, Berlin.

Kl. 12i F. 12014. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten der alkalischen Erden und des Magnesiums. — Dr. Albert R. Frank, Charlottenburg.

Kl. 21 b. B. 27569. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — Friedrich Wilhelm Bühne, Freiburg.

Kl. 21 f. M. 16809. Verfahren zur Anwärmung von Leuchtkörpern aus Leitern zweiter Klasse durch Funkenströme. — Oskar von Morstein, Berlin.

G. 14632. Verfahren zur Darstellung von Permanganat mittelst Elektrolyse unter Anwendung einer manganhaltigen Anode. — G. J. A. Griner, Paris.

Kl 48a. C. 8923. Vorrichtung zum Hindurchführen zu galvanisirender Bleche durch ein elektrolytisches Bad mittelst eines endlosen Forderbandes. — Columbus, Elektrizitäts-Ges. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 12b. O. 3613. Apparat zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen. Zus. z. Pat. 99684. — J. F. L. Ortt, Haag.

Kl. 21g. S. 14483. Elektrolyt für Aluminium-Kondensatoren oder Gleichrichter. — Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 40a. M. 18413. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen, insbesondere Leichtmetallen auf nassem Wege. — Eduard Mica, Heidelberg.

Kl. 48a. B. 26602. Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung verschieden starker galvanischer Niederschläge auf demselben Gegenstand. — W. Y. Buck, Bristol, V. St. A.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21h. 151294. Elektrode mit eingehauenen Vertiefungen zur Aufnahme von Quecksilber. — A. Schremmer, Neisse.

Kl. 21h. 151438. Trockenelement mit aufklappbarer Zink-Elektrode, wodurch der Braunstein-Einsatz bis zum gänzlichen Aufbrauch des Zinkes erneuert werden kann. — Hugo Zeneh, Memel.

Kl. 21h. 153014. Zinkelektrode für galvanische Elemente, bestehend aus einem Zinkcylinder mit darin angeordneter fester und poröser Amalgamschicht. — Wilhelm Erny, Halle.

Kl. 21c. 153153. Elektrolytischer Stromunterbrecher mit zwei oder mehreren ein- und ausschaltbaren Unterbrechungsstellen. — Voltohm Elektrizitäts-Gesellschaft, Akt.-Ges., München.

Kl. 21b. 154124. Galvanische Batterie, bei der die einzelnen Zellen einen gemeinschaftlichen Gasabzugsraum haben. — Friedrich Eschenbuch, Berlin.

Kl. 12h. 154491. Elektrolytischer Apparat, dessen Platinelektrode mittels einer Schraubeneinrichtung in ihrer Höhe verstellbar ist und dessen, die andere Elektrode bildender Flüssigkeitsbehälter durch eine Kühlschlange auf einer bestimmten Temperatur erhalten wird. — Heimann & Co., Oppeln.

Kl. 21h. 154743. Schmelzofen für Laboratoriumszwecke mit einem scharnierartig drehbaren herausnehmbaren Hafen oder Schmelztiegel und sich selbstthätig regulierenden und drehenden Elektroden. — Dr. August Voelker, Köln a. Rh.

Kl. 12l. 121931. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Soda oder Pottasche mit Hilfe des elektrischen Stromes. — G. Schollmeyer, Dessau.

Kl. 12l. 121973. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Aetzkali und Chlor aus Chloralkalilösungen. — H. A. Cohn, Paris und E. Geisenberger, Chêne Bourg, Schweiz.

Kl. 12q. 121899. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen. — Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld.

Kl. 12q. 121900. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen; Zus. z. Pat. 121899. — Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld.

Kl. 12q. 122046. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen; Zus. z. Pat. 116467. — Dr. W. Löb, Bonn.

Kl. 48a. 122072. Verfahren zum Ueberziehen von Zink, Stahl und dergl. Blechen und Körpern mit Kupfer oder Messing auf galvanischem Wege. — J. Popp, Nürnberg.

Kl. 21b. 122490. Positive Polelektrode für elektrische Sammler. — R. Goldstein, Berlin.

Kl. 21f. 122698. Verfahren zur Herstellung von Leuchtkörpern für Glühlampen aus Leitern zweiter Klasse. — W. Boehm, Berlin.

Kl. 48a. 122545. Verfahren zur Erzeugung leicht abhebbarer galvanischer Niederschläge. — L. Bourdillon, Marseille.

Kl. 48a. 122664. Verfahren zur Herstellung leitender Ueberzüge auf Nichtleitern für galvanoplastische Zwecke. — W. F. Krack, Pforzheim.

Erteilungen.

Kl. 12i. 121221. Verfahren zur Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd auf elektrischem Wege. — W. Engels, Essen a. d. Ruhr.

Kl. 21f. 121208. Verfahren zur Herstellung graphitierter Kohle; Zus. z. Pat. 116822. — Dr. F. Mayer, Kalk bei Köln und C. Pohl, Kassel.

Kl. 12d. 121286. Filterelement. — O. Fromme, Frankfurt a. M., Mainzerlandstr. 187/189.

Kl. 21h. 121340. Elektrischer Sammler mit dicht übereinander liegenden, durch poröse Isolationsplatten von einander getrennten Elektroden. — P. Marino, Brüssel.

Kl. 21c. 121217. Schmelzsicherung. — Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21c. 121250. Schmelzsicherung. — Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft, Nürnberg.

Kl. 21c. 121365. Unverwechselbare Schmelzsicherung mit konzentrisch angeordneten Kontakten. — Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21h. 121225. Elektrischer Ofen. — Dr. W. Borchers, Aachen.

Kl. 12l. 121525. Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit. — Dr. P. Schoop, Zürich.

Kl. 21a. 121527. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — M. Hirschlaff, Berlin und J. Mücke, Berlin.

Kl. 21g. 121564. Verfahren und Vorrichtung zum Auffangen atmosphärischer Elektrizität. — A. Palenczar, Budapest.

Kl. 21g. 121812. Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. — A. Nodon, Paris.

Kl. 48a. 121674. Verfahren zum Entfetten von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege. — C. Putaky, Berlin, Prinzenstr. 100.

Kl. 21h. 122880. Sammlerelektrode. — Dr. J. Myers, Hoorn, Holland.

Kl. 21f. 122910. Verfahren zur Regenerierung bräunlich gewordener Osmiumglühlampen. — Dr. C. Auer von Welsbach, Wien.

Kl. 21g. 123139. Elektrolytischer Stromunterbrecher. — W. A. Hirschmann, Berlin.

Kl. 48a. 123056. Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer metallischer Formen für galvanoplastische Niederschläge. — Gerhardi & Co., Lüdenscheid.

Kl. 21h. Thermosäule. — Dr. L. Gottscho, Charlottenburg.

Kl. 21f. 123230. Verfahren zur Herstellung elektrischer Leucht-, Heiz- und Widerstandskörper; Zus. z. Pat. 122698. — W. Boehm, Berlin.

Kl. 21b. 121933. Galvanisches Element mit einer Kohlenelektrode und einer diese cylinderförmig umgebenden Elektrode. — E. Rosendorff, Berlin, An der Spandauerbrücke 12 und M. Löwner, Schöneberg.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 6. 1. September 1901.

DIE HERSTELLUNG VON GLAS AUF ELEKTRISCHEM WEGE.

Von *Dr. Bermbach.*

Die Idee, Glas mittels des elektrischen Stromes herzustellen, ist zuerst im Jahre 1881 der Firma S. Reich & Co. in Berlin patentiert worden. Es wirkt auf den Leser der betreffenden Patentschrift höchst überraschend, dass »die Hitze des Volta'schen Bogens« als Mittel, die Elektrizität in Wärme umzusetzen, zwar angegeben, bei der Beschreibung des Verfahrens aber nur von der Widerstandserhitzung gesprochen wird. Das in der Patentschrift gekennzeichnete Verfahren soll darin bestehen, dass das Glasgemenge durch die in einem aus Platindraht angefertigten gewölbten Sieb, welches das untere Ende einer Trichterröhre aus Chamotte verschliesst, erzeugte Joule'sche Wärme zur Schmelzung gebracht wird. Dass das Reich'sche Patent niemals praktische Verwendung gefunden hat, liegt auf der Hand.

Vor ungefähr einem Jahre hat sich in Köln eine Gesellschaft (Becker & Co.) gebildet, die sich mit der Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege und der praktischen Ausarbeitung derselben befasst. Da es der Gesellschaft mittlerweile gelungen ist, auf den Prinzipien der Patente beruhende Schmelzöfen (Lichtbogenerhitzung) zu konstruieren, die allen Ansprüchen der Technik genügen, so dürfte ein näheres Eingehen auf die Herstellung von Glas auf elektrischem Wege am Platze sein.

Ehe wir das neue Verfahren beschreiben, wollen wir das bis jetzt übliche kurz kennzeichnen: das Gemenge, aus dem man Glas herstellt, der sogenannte Glassatz, hat je nach dem Zwecke, dem das fertige Produkt dienen soll, eine verschiedene Zusammensetzung. Für die folgenden Berechnungen wählen wir als Beispiel das Tafel-, Scheiben- oder Fensterglas, das man aus weissem Sand, Soda und Kalkstein gewinnen kann. Die chemische Formel für das betreffende Glas sei

$$Na_2\,Si_3\,O_7 + Ca\,Si_3\,O_7.$$

Wir schliessen uns also der Ansicht an, dass Glas eine Lösung des einen Trisilikats in dem anderen sei.

Von den Verunreinigungen der Rohmaterialien sehen wir ab.

Die Reaktion, nach der der chemische Umsatz verläuft, dem man die Entstehung des Glases zu verdanken hat, kann durch die Gleichung dargestellt werden:

$$\begin{aligned} & Na_2\,CO_3 + Ca\,CO_3 + 6Si\,O_2 \\ & = (Na_2O + CO_2 + 3\,Si\,O_2) + \\ & \quad (Ca\,O + CO_2 + 3\,Si\,O_2) \\ & = Na_2\,Si_3\,O_7 + Ca\,Si_3\,O_7 + 2\,CO_2. \end{aligned}$$

Um also 100 kg Glas zu erhalten, haben wir, wenn wir von den Verlusten infolge der

Verdampfung der Soda*) absehen, zu mischen

21,92 kg Na_2CO_3 oder eine entsprechende Menge Na_2SO_4 + Kohlenzusatz,

20,82 kg $CaCO_3$,

75,94 kg SiO_2 und erhalten

118,68 kg Glassatz.

Wird der Glassatz in Thongefässen, den sogenannten Hafen, die an der Peripherie des Ofens aufgestellt werden (bei kleineren Oefen 4—8, bei grossen bis zu 16), eingeschmolzen, so nennt man den Glasofen Hafenofen; erfolgt aber die Schmelzung des Gemenges in grossen muldenartigen Vertiefungen der Herdsohle, so heisst der Ofen Wannenofen. Von der direkten (Rost-) Feuerung kommt man immer mehr ab und wendet sich der Gasfeuerung zu.

Bei der direkten Feuerung kann man so hohe Temperaturen wie bei der Gasfeuerung nicht erzielen. Denn bei ersterer strömt ein zwei- bis dreimal so grosses Quantum Luft zu der verbrennenden Kohle, wie für die chemischen Prozesse erforderlich ist, so dass also die bei der Verbrennung frei werdende Wärme einer relativ grossen Gasmenge mitgeteilt wird, während man bei letzterer die Luftzufuhr zu den Heizgasen leicht so regulieren kann, dass die zur Verbrennung nötige Luftmenge nur um ca. 10% der theoretischen überschritten wird.

Die Gasfeuerung ist entweder eine regenerative oder eine rekuperative. Diese beiden Feuerungsmethoden unterscheiden sich von einander durch die Art, wie man die zur Verbrennung nötige atmosphärische Luft, vielfach auch die Generatorgase, vorwärmt.

Bei der regenerativen Gasfeuerung sind zwei Kammern, die sogenannten Regeneratoren, wenn möglich unter dem Glasofen, sonst neben demselben, angebracht. Der Kürze wegen mögen sie als rechte und linke Kammer bezeichnet werden. Die aus dem Schmelzofen abziehenden heissen Verbrennungsgase werden durch die rechte Kammer geleitet, geben dort einen Teil ihrer Wärme an gitterförmig aufgestellte feuerfeste Steine (Wärmesammler) ab und gelangen nach dem Schornstein. Ist die rechte Kammer genügend stark erhitzt (nach etwa 1/2 Stunde), so sperrt man durch Drehung einer Klappe der Flamme den Weg ab und leitet sie durch den linken Generator. Während letzterer erhitzt wird, strömt die für den Verbrennungsprozess der Generatorgase nötige atmosphärische Luft durch den rechten heissen Generator und nimmt dort Wärme auf. Der rechte Generator kühlt sich also ab. Ist die Abkühlung bis zu einem gewissen Punkte fortgeschritten, so versperrt man der Luft den Weg durch die rechte Kammer und lässt sie durch den mittlerweile genügend stark erhitzten linken Regenerator strömen. Sollen auch die Heizgase vorgewärmt werden, so ordnet man zwei Paare Regeneratoren an, von denen abwechselnd das eine und dann das andere Paar durch die abziehenden Verbrennungsprodukte erwärmt wird. In dem einen Regenerator eines jeden Paares wird die Luft, in dem anderen das Generatorgas erhitzt.

Die Gasfeuerung ist rekuperativ, wenn in demselben Raume, dem Rekuperator, gleichzeitig Wärmeabgabe seitens der Verbrennungsprodukte und Wärmeaufnahme seitens der Luft erfolgt. Um dies zu erreichen, leitet man die Flamme aus dem Glasofen in eine Reihe von Kanalen, die von Röhren durchsetzt werden. Die Röhrenwandungen werden stark erhitzt und geben Wärme an die durch die Röhren fliessende Luft ab.

Die Siemens'schen Regeneratoren-Oefen sollen nach den Berechnungen von Siemens einen Nutzeffekt von 42%, die Flammöfen einen solchen von 18% haben**).

Der Schmelzprozess zerfällt in zwei Perioden; während der ersten Periode, dem Gemengeschmelzen, wirkt wahrscheinlich nur das Alkali auf die Kieselsäure ein. Ehe die Vereinigung des Alkalis mit der Kieselsäure erfolgt, geht es in den flüssigen Aggregatzustand über und nimmt dann aus der Wand des Hafens Kieselsäure und Thonerde auf, wirkt also zerstörend auf die Schmelzgefässe. Der Schmelzprozess schreitet von der Hafenwand nach dem Innern hin fort. Da das flüssige Glas ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so dauert es lange, bis der innere, in der geschmolzenen Masse schwimmende Kern flüssig wird (5—7 Stunden).

Das flüssige Glas füllt, da es ein kleineres Volumen hat als der Glassatz, etwa drei Viertel des Hafens an. Um den Hafen ganz zu fullen, legt man eine neue Menge Satz ein und wiederholt, nachdem die neue Einlage geschmolzen ist, das Einlegen eventl. noch ein- bis zweimal. Das Gemengeschmelzen dauert im ganzen 8 bis 10 Stunden.

*) Nach den Untersuchungen von Jaeckel und Benrath ist die Verflüchtigung der Alkalien, wenn der Glassatz richtig zusammengesetzt ist, gering. Siehe Muspratt's Chemie. 4. Aufl. p. 1455.

**) Siehe Muspratt's Chemie. 4. Aufl. p. 1471.

Die flüssige Masse enthält jetzt noch kleine Sandkörnchen und zahlreiche Gasblasen (CO_2). Während des Lauterschmelzens steigert man die Ofentemperatur bis zur höchsten erreichbaren Grenze. Die Gasentwicklung wird äusserst lebhaft, wahrscheinlich, weil der kohlensaure Kalk, der vorher nur in Lösung gegangen war, erst bei der gesteigerten Temperatur mit der Kieselsäure reagiert. Nach ungefähr 24 Stunden ist das Glas blank.

Nach Dr. Tscheuschner beträgt der Aufwand an Steinkohlen für 1 kg fertiges Glas

bei Hafenöfen { direkte Feuerung 3—4 kg; Gasfeuerung 1,5—2,8 kg

bei Wannenöfen 0,5—0,9 kg.

Es ist jedoch zu bemerken, dass Wannenöfen für die Fabrikation besserer Glassorten nicht geeignet sind, weil eine vollkommene Läuterung des Glases nicht erzielt werden kann.

Damit wir uns ein Urteil über die Ausnutzung der Wärme bei dem jetzigen Verfahren und zugleich ein Urteil über die Menge elektrischer Energie bilden können, die für die Herstellung von 1 kg Glas aufgewendet werden muss, wollen wir die thermochemische Bilanz des Glases aufstellen. Obschon die in unserer Gleichung (1) ausgedrückten Vorgänge nicht alle bei der höchsten Temperatur, bis zu der man das Gemenge erhitzen muss, sich abspielen, so wollen wir dennoch der Einfachheit halber annehmen, dass alle Reaktionen bei derselben Temperatur erfolgten. Dieselbe betrage 1300°.

Die spezifischen Wärmen unserer Substanzen werden im Chemiker-Kalender wie folgt angegeben:

Na_2CO_3 — 0,2728
$CaCO_3$ — 0,206
SiO_2 — 0,19

Zur Erwärmung des Glassatzes sind also erforderlich:

$$Na_2CO_3 : 21{,}92 \cdot 0{,}2728 \cdot 1300 \text{ Cal} = 7779{,}46 \text{ Cal.}$$
$$CaCO_3 : 20{,}82 \cdot 0{,}206 \cdot 1300 \text{ »} = 5575{,}57 \text{ »}$$
$$SiO_2 : 75{,}94 \cdot 0{,}19 \cdot 1300 \text{ »} = 18757{,}18 \text{ »}$$
$$\text{Sa: } 32112{,}21 \text{ »}$$

Da die spezifische Wärme mit der Temperatur steigt, so wollen wir die ermittelte Zahl um 50% erhöhen und demnach statt 32112,2 die Zahl 48168 in Rechnung setzen.

Da die Bildungswärme des Prozesses

$$Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3 \quad 106 \text{ g}$$

gleich 75,8 Cal. und des Vorganges

$$CaO + CO_2 = CaCO_3 \quad 100 \text{ g}$$

den Wert 43,4 Cal. hat, so sind zur Zerlegung von

21,92 kg Na_2CO_3 in Na_2O und CO_2

$$\frac{75{,}8 \cdot 1000 \cdot 21{,}92}{106} \text{ Cal.} = 15675 \text{ Cal.}$$

und zur Zerlegung von

20,82 kg $CaCO_3$ in CaO und CO_2

$$\frac{43{,}4 \cdot 1000 \cdot 20{,}84}{100} \text{ Cal.} = 9044{,}5 \text{ Cal.}$$

erforderlich.

Nicht berücksichtigt ist bis jetzt die latente Schmelzwärme der Soda, ferner die Wärmetönung der Prozesse

$$Na_2O + 3SiO_2 = Na_2Si_3O_7 \text{ und}$$
$$CaO + 3SiO_2 = CaSi_3O_7.$$

Weder über die erstere noch über letztere finden sich Angaben. Da es uns nur darauf ankommt, eine obere Grenze zu ermitteln, so wollen wir die Verflüssigungswärme der Soda gleich der Schmelzwärme des Wassers setzen (79,2)*). Wir haben dann unser eben gefundenes Resultat noch um 1742 Cal. zu erhöhen. Die beiden durch unsere vorigen Gleichungen ausgedrückten chemischen Reaktionen verlaufen jedenfalls exothermisch, wir dürfen daher mit Rücksicht auf das Ziel, das wir im Auge haben, die betreffenden Bildungswärmen vernachlässigen. Wir gelangen so zu dem Resultate, dass für die Herstellung von 1 kg Glas höchstens 746,3 Cal. erforderlich sind.

Ausser dieser Wärme muss man aber noch Wärme zuführen, um die Gasblasen (CO_2) zu entfernen. Denkt man sich 1 kg der flüssigen Masse einmal in einem hohen Tiegel und ein anderes Mal in einer flachen Schale der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, so wird man das angedeutete Ziel im zweiten Falle bei einem geringeren Aufwand an Wärme erreichen, als im ersten Falle. Da ferner ein langsames Fliessen des Glases beschleunigend auf das Entweichen der Gasblasen wirkt, so ist eine ideale Einrichtung in dieser Hinsicht eine solche, bei der das flüssige Glas in dünner Schicht über eine

*) Die latente Schmelzwärme der Soda — wahrscheinlich auch der anderen im Glassatz enthaltenen Substanzen — spielt bei unserer Berechnung nur eine untergeordnete Rolle.

genügend temperierte Treppe fliesst und sich in flachen geheizten Behältern sammelt. Wie wir später sehen werden, haben wir eine derartige Einrichtung bei den Becker'schen elektrischen Glasöfen vor uns.

Betrachten wir jetzt die Wärmeausnutzung bei Hafenöfen. Aus technischen Gründen ist man gezwungen, den Hafen eine grössere Höhe zu geben und die Hafenwandung besonders in der Nähe des Bodens stark zu machen. Die Wandstärke beträgt unten etwa $^1/_{12}$ und oben ca. $^1/_{20}$ des oberen Durchmessers. Da es für die folgenden Betrachtungen unwesentlich ist, wann sich die chemischen Reaktionen abspielen, so wollen wir annehmen, dass sich während der Periode »Gemengeschmelzen« alle Reaktionen vollziehen. Das Gemengeschmelzen dauert lange Zeit (10—11 Stunden), weil die für die Temperaturerhöhung des Glassatzes, den Schmelzprozess und den chemischen Umsatz erforderliche Wärme wegen des schlechten Wärmeleitungsvermögens der Hafensubstanz (Thon) und der Masse im festen und flüssigen Zustande nur langsam in das Innere eindringen kann. Während des Lauterschmelzens findet, von den Wärmeverlusten infolge der Strahlung abgesehen, ein Wärmeverbrauch nur insofern statt, als das Glas, damit es dünnflüssiger wird, auf eine höhere Temperatur gebracht werden muss. Befände sich also der Hafen während Lauterschmelzens in einer für die Wärme undurchdringlichen Hülle, so wäre der Wärmeverbrauch für diesen Prozess nur gering. Vom theoretischen Standpunkte aus betrachtet, dürften daher 1000 Cal. für die Herstellung von 1 kg blasenfreien Glases vollauf genügen.

Weil die beiden Perioden aus dem angeführten Grunde eine so grosse Zeitdauer haben (je ca. 10 Stunden), und man die eine grosse äussere Oberfläche besitzende Ofenwand gegen seinen Willen auf einer hohen Temperatur erhalten muss, so sind die gesamten Wärmeverluste infolge der Wärmestrahlung enorm gross. Dieses erfährt man an seinem eigenen Leibe, wenn man eine Glashütte betritt. Da fast die ganze während des Lauterschmelzens im Ofen erzeugte Wärme als verlorene zu betrachten ist, so glaube ich nicht zu hoch zu greifen, wenn ich die durch die Wärmestrahlung bedingten Verluste von 60—70 % der im Ofen erzeugten annehme.

Prüfen wir jetzt, inwieweit unsere Schlüsse durch die Erfahrungsthatsachen bestätigt werden. Wenn man aus Kohle Generatorgas erzeugt und das erhaltene Gasgemenge verbrennt, so erhält man etwa 80 % der bei direkter Verbrennung der Kohle frei werdenden Wärme wieder. Ferner soll nach Siemens' Berechnungen ein Regenerativofen einen Wirkungsgrad von 42 % haben, d. h. von 100 theoretischen Wärmeeinheiten kommen 42 dem Ofen zu gute (entweichen nicht mit den Verbrennungsgasen): Nehmen wir nun an, dass 65 % der im Ofen verbleibenden Wärme (im eben angedeuteten Sinne) während der ganzen Herstellungsdauer des Glases von der äusseren Ofenwand ausgestrahlt werden, und dass bei den Hafenöfen mit Gasfeuerung der Kohlenverbrauch pro 1 kg fertiges Glas 1,5 kg beträgt, so ergiebt sich, dass für die Herstellung von 1 kg Glas nötig sind $0,8 \cdot 0,42 \cdot 0,35 \cdot 1,5 \cdot 7500$ Cal.*) = 1323 Cal. Wir gelangen also auf dem neuen Wege zu neuem Resultate, das unserem auf theoretischem Wege abgeleiteten nahe kommt. Dass bei Wannenofenbetrieb der Kohlenverbrauch ein ungefähr dreimal kleinerer, der gesamte Nutzeffekt also etwa dreimal grösser als bei Hafenöfen ist, findet darin seine Erklärung, dass die Wärme dem Gemenge direkt (ohne Vermittelung einer Thonwand) zugeführt und die Schicht des zu schmelzenden Glassatzes eine geringere Höhe hat.

Bei dem Verfahren, Glas auf elektrischem Wege herzustellen — nach den F. H. Becker erteilten Patenten — wird die im elektrischen Lichtbogen erzeugte Wärme dem Glassatz direkt zugeführt, indem man den Lichtbogen auf das Gemenge einwirken lässt. Daher erzielt man bei diesem Verfahren einen sehr hohen Wirkungsgrad, der nach den Erfahrungen, die man bei der Carbidfabrikation gemacht hat, bei zweckmässiger Ofenkonstruktion 75—80 % erreichen kann. Setzen wir also für den Wärmeverbrauch, bezogen auf 1 kg flüssigen, aber noch nicht blasenfreien Glases, 750 grosse Wärmeeinheiten in Rechnung, so müssen wir bei 75 % Wirkungsgrad 1000 Cal. mit Hülfe des elektrischen Lichtbogens erzeugen. Da

$$1 \text{ Wattstunde} = \frac{0,24 \cdot 3600}{1000} \text{ Cal.} = 0,864 \text{ Cal.},$$

so müssen 1000 : 0,864 d. h. rund 1160 Wattstunden im elektrischen Lichtbogen in Wärme umgesetzt werden. Da aber wegen der hohen Temperatur der Lichtbogengase, die nach Violle 3500° C betragen soll, ein kleiner Teil der Alkalien verdampft, so ist die ermittelte elektrische Energie um etwa 10 % zu erhöhen, so dass wir mit 1320 Wattstunden zu rechnen haben.

*) Der Heizwert von 1 kg Kohle ist zu 7500 Cal. angenommen.

Grosse Dampfmaschinen verbrauchen bei 8 facher Verdampfung pro effektive Pferdekraftstunde soviel Dampf, wie man aus etwa

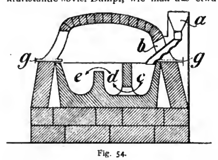


Fig. 54.

0,8 kg Kohle gewinnt (s. Kalender für Elektrochemiker). Legen wir also der Berechnung einen Wirkungsgrad der Dynamomaschine von 30 % zu grunde und einen Verlust in der Leitung von 3 %, so gelangen wir zu dem Resultate, dass für die Herstellung von 1 kg Glas 1,5 kg Kohle ausreichen.

Um das erhaltene flüssige Glas zu läutern, bedarf es noch eines gewissen Aufwandes von Wärme, die man mittels direkter oder Gasfeuerung erzeugen kann. Da diese Wärmemenge aus Gründen, die wir schon dargelegt haben, klein ist, und die Ausnutzung der Heizmaterialien bei den elektrischen Glasöfen eine sehr ökonomische ist, so glauben wir der Ansicht Ausdruck geben zu dürfen, dass das neue Verfahren, selbst wenn wir, von seinen anderen Vorzugen ganz absehen, auch dann mit dem jetzigen Hafenofensystem in Konkurrenz treten kann, wenn der motorische Teil der elektrischen Anlage in einer Dampfmaschine besteht.

Das Verfahren, Glas auf elektrischem Wege herzustellen, wird, wie es in der ersten Patentschrift heisst, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohstoffe in ununterbrochenem Arbeitsgange auf einem Herde durch den elektrischen Lichtbogen geschmolzen werden

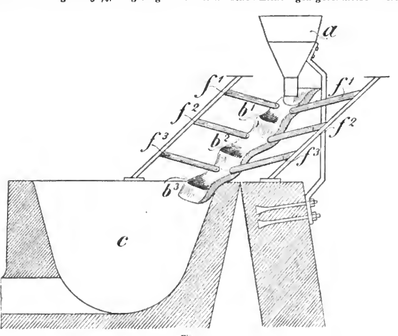


Fig. 55.

und die geschmolzene Glasmasse dann behufs Reinigung und Klärung in dünner Schicht über eine weitere Reihe von übereinander angeordneter, eine Treppe bildender, von elektrischen Flammbogen bestrahlter Herdflachen zum Abfluss gelangt.

Der Ofen, mit dem die ersten Versuche ausgeführt wurden, ist in den Fig. 54 und 55

abgebildet. Der Glassatz wird durch eine in dem Trichter *a* befindliche Schnecke dem Herdlager zugeführt. Aus dem obersten, zwischen den Elektroden *f* hergestellten Lichtbogen tritt ein Gemenge von flüssigem Glase und eingeschmolzener Masse, das in dem mittleren Lichtbogen vollständig geschmolzen und in dem untersten geläutert wird. Als Elektroden dienen Kohlenstäbe von 35 mm Durchmesser und 40 cm Länge, die mit Holzgriffen und Klemmen für die Befestigung der Kabel versehen sind. Da man, um den Lichtbogen herzustellen, die Elektroden zuerst zur Berührung bringen muss, so ist die Einschaltung eines Widerstandes, dessen Grösse sich nach der Netzspannung richten muss, in jeden der drei Stromkreise erforderlich.

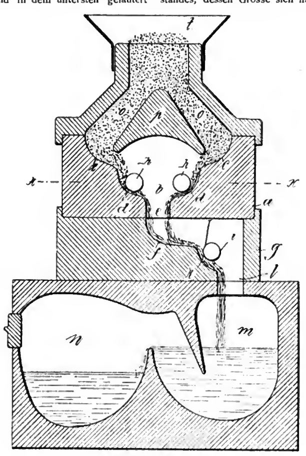


Fig. 56.

Der Hafen (*c*, *d*, *e*), in dem sich das geschmolzene Glas sammelt, und der durch eine Gebläseflamme besonders geheizt wurde, ist dreiteilig. Aus dem Sammelbehälter *c* tritt die Schmelze durch Kanäle, die sich am Boden der ersten Scheidewand befinden, in den mittleren Raum *d*, wo sie sich vollkommen läutert. Die zweite Scheidewand hat eine etwas geringere Höhe als die erste, so dass das Glas, sobald sich der Läuterungsraum gefüllt hat, über die zweite Scheidewand hinwegfliessend, in den Arbeitsraum gelangen kann.

Mit diesem Ofen, den wir beschrieben

haben, um das Prinzip des neuen Verfahrens zu erläutern, konnten unmöglich günstige Resultate erzielt werden, weil, abgesehen von anderen Uebelständen und Mängeln, die Herdsohle von dem Lichtbogen bald vollständig zerstort wurde und nicht geschmolzene Masse, über die schiefe Ebene rollend, in den Hafen gelangte.

Nach vielen Misserfolgen gelang es mit Hilfe eines Schmelzofens, der, von einigen kleinen nachträglichen Aenderungen abgesehen, in den Figuren 56 und 57 abgebildet ist, klares, brauchbares Glas zu erzeugen. Figur 56 stellt einen Vertikalschnitt durch den ganzen, etwa $1^1/_4$ m hohen Ofen und Figur 57 einen Horizontalschnitt durch den oberen Schmelzstein längs der Linie *xx* dar. Sämtliche Teile des Ofens, mit Ausnahme des aufgesetzten Metalltrichters *t*, sind aus sogenanntem Glashafenthon geformt und sorgfältig gebrannt. Der Glassatz gelangt aus den Kanälen *o* in den Schmelzraum, wo er

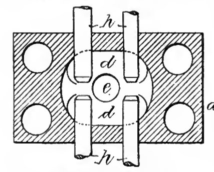


Fig. 57. Horizontalschnitt längs der Linie xx des in Fig. 56 dargestellten Ofens.

durch zwei Lichtbögen, die zwischen zwei horizontal angeordneten Elektrodenpaaren hergestellt sind, geschmolzen wird. Die Decke des Schmelzraumes ist gewölbt, damit die von den Lichtbögen ausgestrahlte Wärme durch Reflektion dem Glassatz zugeführt werden kann. Durch eine Oeffnung *e* in dem Boden des Schmelztiegels gelangt die geschmolzene Masse auf die schiefe Ebene *f* und fliesst dicht unter einem dritten Lichtbogen her, durch dessen Einwirkung mitgerissene feste Bestandteile des Glassatzes verflüssigt werden. Das dünnflüssige Glas fällt sodann in den Hafen *m n*, der nach dem vorhin beschriebenen Prinzip der dreiteiligen Wanne eingerichtet ist.

Da die Schmelze auf ihrem Wege nach dem Hafen den grössten Teil der Gasblasen abgiebt, so kann man 2—3 Stunden nach Beginn des Betriebes dem Arbeitsraume *n* blankes Glas entnehmen.

Bevor man mit dem Gemengeschmelzen beginnt, muss der Hafen so lange erhitzt werden, bis einige in denselben gelegte Glasbrocken anfangen zu schmelzen. Daher ist der Hafen mit einem in der Figur 56 nicht gezeichneten Mantel umgeben. Die Verbrennungsprodukte werden, wie aus der Figur 57 ersichtlich ist, durch vier die einzelnen Steine durchsetzenden Kanälen geleitet.

Es ist bekannt, dass man zwischen Kohlenelektroden, die mit leicht flüchtigen Salzen imprägniert sind oder die man mit solchen Salzen bestäubt hat, mit einer verhältnismässig niedrigen Spannung einen Lichtbogen von grosser Länge herstellen kann. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass die Salzdämpfe ein relativ gutes Leitungsvermögen haben, so dass dem Strome der Uebergang von der einen Elektrode zur anderen erleichtert wird. Da bei der Glasbereitung die Elektroden mit Salzen (Soda, Natriumsulfat, Pottasche etc.) beständig in Berührung kommen, so genügt für die Herstellung eines Lichtbogens von 2—3 cm Länge eine Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden von ungefähr 40 Volt. Da man die Lichtbögen parallel schaltet, so ist für den Betrieb der elektrischen Glasschmelzöfen eine Netzspannung von 40 Volt ausreichend, so dass man mit einem Vorschaltwiderstand von $^1/_4$ — $^1/_2$ Ohm, der natürlich nach Herstellung des Lichtbogens kurz zu schliessen ist, auskommt.

Bei den bisherigen Versuchen betrug die Betriebsstromstärke für jeden der beiden oberen Lichtbogen (Fig. 56) rund 100 Ampère und für den unteren Lichtbogen ungefähr 50 Ampère.

Flüssiges Glas leitet den elektrischen Strom verhältnismässig gut. Nähere Mitteilungen über das Leitungsvermögen der verschiedenen Glassorten werden demnächst folgen. Da geschmolzenes Glas durch Gleichstrom elektrolysiert wird, so kann man die Widerstandserhitzung für den Schmelzprozess nur dann anwenden, wenn man mit Wechselstrom arbeitet.

Durch Versuche wurde vorläufig vom Verfasser dieses Aufsatzes festgestellt, dass bei der Elektrolyse des Natronkalkglases an der negativen Elektrode, wie zu erwarten war, Natrium- und Calciumdämpfe und an der positiven Elektrode Kohlensäure entweicht. Letztere entsteht wahrscheinlich dadurch, dass das $Si_3 O_7$ — Ion nach stattgehabter Entionisierung in $3 Si O_2 + O$ zerfällt und der frei gewordene Sauerstoff sich mit

dem Elektrodenmaterial (Kohle) verbindet. Für die betreffenden Versuche wurde ein dickwandiger Thontiegel mit quadratischem Querschnitt benutzt, der mit zwei sich gegenüberliegenden seitlichen Löchern für die Kohlenstäbe versehen war. Nachdem der Zwischenraum zwischen dem Tiegelboden und den Kohlenelektroden mit zerkleinertem Glase ausgefüllt war, wurde der Lichtbogen hergestellt und hierauf eine neue Menge Glas in den Tiegel gebracht. Die geschmolzene Masse bildet nach einigen Minuten eine Brücke für den elektrischen Strom, und die Lichtbogenerhitzung geht in Widerstandserhitzung über. Die entweichenden Dämpfe wurden mittels eines kleinen Thoncylinders, an den sich eine passend gebogene Blechröhre anschloss, nach der pneumatischen Wanne geleitet.

Das Verfahren, Glas auf elektrischem Wege zu erzeugen, zeichnet sich vor der alten Herstellungsmethode durch eine Reihe von Vorzügen aus, die uns sofort in die Augen springen, wenn wir an die Mängel denken, die dem bisherigen Verfahren anhaften, nämlich:

den kostspieligen Bau der grossen Oefen,
die kurze Lebensdauer derselben (gewöhnlich 1 Jahr),
die teuren Reparaturen,
den ununterbrochenen Betrieb,
Gefährdung der Gesundheit der Arbeiter.

Ferner sei noch hervorgehoben, dass die neue Anwendung der Lichtbogenerhitzung die Ausnutzung von Wasserkräften auch seitens des Kleingewerbes in gewinnbringender Weise ermöglicht.

VERFAHREN ZUR ELEKTROLYTISCHEN HERSTELLUNG VON ÄTZALKALI UND CHLOR AUS CHLORALKALILÖSUNGEN.

Von *H. Albert Cohn* und *Edmund Geisenberger.*

Bei der üblichen Herstellung von Chlor und Alkali mittels Elektrolyse von Alkalichlorid begegnet man zwei Hauptübelstanden, nämlich:

1. Anwendung von Diaphragmen, die wenig dauerhaft sind,

2. Trennung des erzeugten Alkalis von der Alkalichlorid enthaltenden Lösung.

Vorliegendes Verfahren soll diese Uebelstände und gleichzeitig die Abnutzung der positiven Elektroden beseitigen bezw. verhindern, da die Hauptursachen dieser Abnutzung, wie man weiss, von der Bildung von Alkalihypochlorit in der Lösung herrühren.

Um die Entstehung der erwähnten Uebelstände zu verhindern, wird die Elektrolyse derart ausgeführt, dass sich das gebildete Alkali nicht mit der Lösung und dem erzeugten Chlor vermischen kann, da es aus der Alkalichloridlösung alsbald in fester Form abgeschieden wird.

Letzteres wird mit Hilfe von Kälte erreicht, da, wie bekannt, in einer Lösung, welche Alkali und Natriumchlorid selbst im Zustand innigster Mischung enthält, durch Einwirkung von Kälte das Alkali früher als das Alkalichlorid fest wird, so dass man die Trennung entweder mittels Dekantierens, Filtrierens, Centrifugierens oder in anderer geeigneter Weise bewirken kann.

Um die Vorteile, welche die bekannte Anwendung von Kälte zur Trennung des Alkalis aus Alkalichloridlöungen bei der Elektrolyse solcher Lösungen darbietet, möglichst auszunutzen, ist ein Apparat konstruiert worden, der im folgenden an Hand der Zeichnung beschrieben wird.

Fig 58 zeigt einen vertikalen, seitlichen Schnitt des Apparates und Fig. 59 einen Längsschnitt. Fig. 60 zeigt einen Vertikalschnitt eines Apparates in anderer Anordnung. Fig. 61 zeigt einen Vertikalschnitt eines der Teile dieser Anordnung, aus welchen der Apparat zusammengesetzt ist, im vergrösserten Massstabe.

In diesen Figuren bezeichnen die gleichen Buchstaben die gleichen Teile.

Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem drehbaren Cylinder *a*, welcher die Chloralkalilösung enthält, auf den hohlen Wellen *b* und *c* drehbar angebracht ist und ganz oder teilweise in das Becken *d* eines Kühlapparates eintaucht; aus einem Gefäss *e*, welches aus einem Nichtleiter besteht, sowie gegen Chlor widerstandsfähig ist, (wie z. B. Sandstein, Glas, Ebonit u. s. w.) und als

Lager für die Elektroden dient, an welchen sich das Chlor entwickelt; aus einem Gefass *f*, welches die Alkalikrystalle aufnimmt.

Die Elektroden *g* aus chlorwiderstandsfähigem Material sind auf den Querstücken *h* befestigt; der Cylinder *a* läuft auf den Gleitrollen *i*. Das Zahnrad *j*, welches von dem kleineren Zahnrad *k* betrieben wird, dient zur Drehung des Cylinders *a*, welcher eine Oeffnung *l* zum Beschicken, Entleeren und

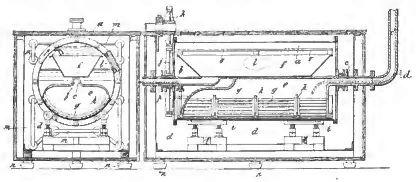


Fig. 58 und 59.

Reinigen u. s. w. besitzt. Die Kuhlvorrichtung *d* ist mit einem Rohrsystem *m* versehen. *o* ist ein Messer, um das anhaftende Alkali abzuschalen.

p ist ein Leiter zur Einführung der elektrischen Energie zu den Elektroden *g*.

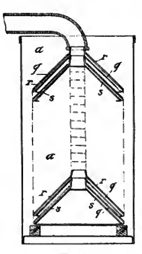


Fig. 60.

Die Welle *b* bildet ein Rohr, welches zum Entleeren oder zum Füllen des Gefässes *f* dienen kann; die Welle *c* bildet eine Ableitung für das Chlor.

Der soeben beschriebene Apparat steht in einem Kasten, welcher auf den Isolierfussen *n* ruht.

Der Arbeitsgang des Apparates ist folgender:

Der cylindrische Teil des Behälters *a* dient als Elektrode in dem Teile, welcher unmittelbar gegenuber den Elektroden *g* ist. Das Gefass *a* kann man entweder mit der Alkalichloridlösung anfullen oder davon nur einen Teil nehmen und den Rest mit einer leichten und indifferenten Flüssigkeit, wie aus Fig. 58 ersichtlich ist, anfullen.

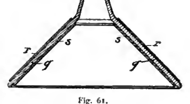


Fig. 61.

Die elektrische Energie fuhrt man den Elektroden *g* und dem Gefäss *a* zu, nachdem man die Temperatur der Flüssigkeit, welche die Kühlvorrichtung erfullt, auf den geeigneten Grad abgekühlt hat.

Die Wirkung der Elektrizität besteht darin, dass an dem Behalter *a* Aetzalkali gebildet wird, wahrend an den Elektroden *g* Chlor entwickelt wird, welches in dem Gefass *e* aufsteigt, um durch die Leitung *c*

bezw. *c*[1] zu entweichen, von wo aus es zu weiterer Verwertung abgeführt wird.

Zum Schutze des entwickelten Chlors kann das Gefäss *e* ebenfalls mit einer indifferenten und entsprechend leichten Flüssigkeit gefüllt werden.

Die drehende Bewegung des Gefässes *a* bewirkt nun, dass die gebildeten anhaftenden festen Aetzalkalikrystalle in Berührung mit dem Messer *o* kommen, welches sie abstreift und in das Gefäss *f* fallen lässt, von wo sie durch die Hohlwelle *b* abgeführt werden können.

Die Alkalichloridlösung kann man durch die Hohlwelle *c* einführen.

Um den Austritt der Flüssigkeit aus der Hohlwelle *c* zu verhindern, kann letztere bei ihrem Austritt aus dem Apparat senkrecht verlängert oder durch einen Stopfen, Hahn oder dergl. verschlossen werden. Mittels eines engeren Rohres *d*, welches in der Hohlwelle *c* angebracht ist und gleichfalls senkrecht verlängert werden kann, ist man imstande, Flüssigkeit bew. Gas in die Gefässe *a* und *e* ein- oder austreten zu lassen.

Vorliegender Apparat kann natürlich auch in anderer Art angeordnet werden, z. B. gemäss der in Fig. 60 und 61 dargestellten Anordnung. Diese besteht aus einem Behälter *a*, welcher die in geeigneter Weise abgekühlte Chloralkalilösung enthält.

In diesem Behalter *a* ist eine beliebige Anzahl Trichter *q* aus nicht leitendem Material, das gegen Chlor und Alkali widerstandsfähig ist, übereinander gelagert. Auf jedem dieser Trichter sind die Elektrode *r*, an welcher sich das Alkali festsetzt, und die Elektrode *s* befestigt, an der sich das Chlor entwickelt, welches durch die Trichteröffnungen entweicht und somit mit dem gebildeten Alkali nicht in Berührung kommen kann.

Selbstredend können hierbei gleichfalls die Formen, Verhältnisse, Einzelheiten und die zur Konstruktion des vorliegenden Apparates angewendeten Stoffe geändert werden, ohne irgendwie das Prinzip vorliegender Erfindung zu ändern.

Wie aus Fig. 61 ersichtlich ist, bestehen z. B. die einzelnen Teile bezw. Elemente des Apparates aus einem trichterförmigen Teil *q* aus Sandstein, Glas oder anderem widerstandsfähigen Material, aus einer trichterförmigen Elektrode *r* aus einem geeigneten Metall und aus einer kegelförmigen Elektrode *s* aus Kohle; diese einzelnen Teile werden derart auf einander gelegt (Fig. 60), dass je ein Zwischenraum zwischen diesen einzelnen Teilen verbleibt, welcher durch ein Isoliermaterial ausgefüllt werden kann. Alle Anoden sind mit einander durch einen gemeinschaftlichen Leiter verbunden, ebenso alle Kathoden.

Um das auf den Elektroden abgeschiedene feste Aetzalkali zu entfernen, nimmt man die einzelnen Teile, wenn die feste Aetzalkalischicht genügend stark geworden ist, aus dem Apparat heraus, oder man entleert den Apparat und lasst darin das an den trichterförmigen Elektroden anhaftende feste Aetzalkali schmelzen oder dergl.

Zur Ausführung des Verfahrens, z. B. zur Herstellung von Aetznatron ist es zweckmässig, eine Natriumchloridlösung von etwa 22° B. anzuwenden, diese kann auch konzentrierter sein, jedoch darf sie nicht den Sättigungsgrad erreichen. Die angewendete Temperatur kann —30° C. bis —38° C. betragen.

DER AKKUMULATOR „PROGRESS“.

Während noch vor 3 bis 4 Jahren ein reges Leben auf dem Gebiete der Akkumulatoren-Erfindungen zu verzeichnen war, hat dieses seit jener Zeit etwas nachgelassen. Nur wenige Typen, die auf neuen Prinzipien beruhen, brachten die letzten Jahre, und von diesen wenigen hat sich ein grosser Teil nicht bewährt. Unter den Erzeugnissen der Akkumulatorenindustrie jüngeren Datums ist der Akkumulator »Progress« zu nennen. Derselbe besitzt sogenannte Gitterplatten, das Wesentliche an ihm ist die Masse, mit welcher diese Platten gepastet werden, die nach einem besonderen Geheimverfahren hergestellt werden. Die Platte selbst ist, um das tote Gewicht des Akkumulators auf ein Minimum zu reduzieren, sehr leicht und dünn aus reinem Blei angefertigt. Ihr Gewicht beträgt bei einer Grösse von 135 × 275 nur 365 g. Die Entladungskapazität beträgt bei fünfstündiger Entladungszeit 35 Ampère-Stunden.

Für die Leser unserer Zeitschrift wird eine Type, welche besonders für Elektromobilen gebaut wird, in erster Linie interessant sein. Dieselbe enthält in der Zelle 5 positive und 6 negative Platten und wiegt inklusive der Säure 11,6 kg. Die ganze Wagenbatterie von 42 Zellen hat demnach ein Gewicht von etwa 500 kg und zeigt dabei eine Kapazität von 175 Ampèrestunden. Bei einem Akkumulator spielt aber neben der Kapazität die Dauerhaftigkeit der Platten die hauptsächlichste Rolle. Um nun beim Akkumulator Progress eine höchstmögliche Dauerhaftigkeit zu gewährleisten, und um jedes Lockern und Herausfallen der wirksamen Masse zu verhindern, hat die Fabrik die Anordnung getroffen, dass jede einzelne der positiven Platten in eine Gummitasche gesteckt wird, welche dieselbe eng umschliesst. Ausserdem wird der Einbau der Platten in die Zellen selbst mit grösster Sorgfalt vorgenommen. In der That haben die Progress-Akkumulatoren infolge der beim Einbau aufgewendeten Sorgfalt und die Anordnung der Gummitasche sich bewährt, und es sind solche über ein Jahr lang ohne jede Störung im Betrieb gewesen.

Ein Fehler der Elektromobilen ist es, dass sie fast alle nur 40 bis 50 km Ladung aufnehmen können und dann neu geladen werden müssen. Eine einfache Rechnung ergiebt, dass infolge der Kapazität des Progress-Akkumulators, welche wir auf 160 Ampèrestunden für diese Berechnung annehmen wollen und bei Verwendung eines Motors von 30 Ampère, einer Geschwindigkeit von 20 bis 25 kg pro Stunde, die Ladung für 100 km vorhält, also fast für doppelt soviel als beim allgemeinen Durchschnitts-Elektromobil.

Zahlen sprechen, und so sei zunächst hier eine Tabelle und daran anschliessend eine Reihe von Versuchsresultaten wiedergegeben, welche die Verhältnisse des Progress-Traktions-Akkumulators nach Angabe der Firma zeigen.

Name der Firma	Type	Gewicht	Kapazität bei 5stünd. Entladung	Höchste Stromstärke
	der Zelle		auf kg Zellengewicht.	
Akkumulator Progress	E 18	11,6	13,3	5,3

Ferner sind nachstehend einige Kurven wiedergegeben und einige sonstige Resultate, die bei einer genauen wissenschaftlichen Untersuchung erhalten wurden.

Schaltung:

I. Entladung: U_1 ist zu schliessen. Mittels der Blechwiderstände wird die gewünschte Entladungsstromstärke hergestellt. Die Stromstärke wird an einem S. & H. Präzisions-Mille-Ampèremeter, das im Nebenschluss 1/999 Ω liegt, abgelesen; die Spannung an einem S. & H. Präzisions-Voltmeter. Die Entladungsstromstärke würde zwischen 10 und 80 Ampère variieren.

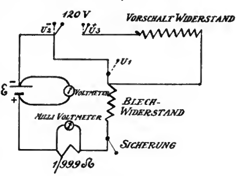


Fig. 62.

II. Ladung. U_1 ist zu öffnen, dagegen sind U_2 und U_3 zu schliessen. Die Spannung 120 Volt wird in dem Vorschaltwiderstand abgedrosselt. Geladen wurde mit maximal 35 Ampère.

I. Entladung. Der Akkumulator hatte eine Spannung von 2,13 Volt. Entladen wurde mit einer mittleren Stromstärke von 30,4 Ampère. Die Klemmspannung sank bis auf 1,75, dann wurde die Entladung unterbrochen. Der Versuch währte 4h und 50', was einer Kapazität von 147 Ampère-Stunden entspricht.

I. Ladung. Sofort nach der Unterbrechung der Entladung wurde mit der Ladung begonnen. Die Stromstärke betrug im Mittel 30,2 Ampère, und es hatte der Akkumulator nach 5h eine Spannung von 2,62 Volt, darum wurde hier die Ladung unterbrochen bei starker Gasentwickelung. Die Ampère-Stundenzahl betrug 151. Das Verhältnis der beiden Kapazitäten beträgt 0,975. Die Spannungen, graphisch aufgetragen, ergaben umstehende Kurven.

II. Entladung. Nachdem der Akkumulator geladen eine Nacht über gelegen hatte, wurde er mit 35 Ampère 4h lang entladen. Die Spannung sank von 1,96 Volt bis auf 1,69. Die Kapazität betrug 140 Ampère-Stunden. Das Verhältnis 0,925. Daran wurde sofort die

II. Ladung angeschlossen mit einer mittleren Stromstärke von 32 Ampère. Die Spannung war nach 4h 30′ bis 2,6 Volt gestiegen. Die Kapazität betrug 144 Ampère-Stunden. — 0,975.

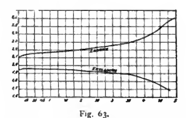


Fig. 63.

Eine weitere Entladung mit 35 Ampère musste nach 1 Stunde unterbrochen werden. Der Akkumulator wurde wieder aufgeladen und dann die

III. Entladung angeschlossen, ebenfalls mit 35,5 Ampère. Die Spannung sank in $4^1/_2$h von 2,064 bis auf 1,59 Volt. Die Kapazität betrug 160 Ampère-Stunden.

Bei der darauf folgenden Ladung mit 35 Ampère stieg die Spannung bis auf 2,6 Volt, und dann wurde die Ladung unterbrochen.

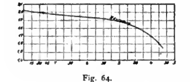


Fig. 64.

IV. Entladung. Der Akkumulator wurde nach einer weiteren Nacht mit 50 Ampère 2h 50′ lang entladen. Die Spannung sank von 1,97 auf 1,56 Volt. Die Kapazität betrug 142 Ampere-Stunden. Die daran sich sofort anschliessende weitere Entladung mit 30 Ampère dauerte 15 Min. — 7,5 Ampère-Stunden.

Die V. Ladung wurde bei 35 Ampère so lange fortgesetzt, bis die Spannung 2,6 Volt betrug.

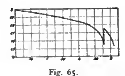


Fig. 65.

V. Entladung erfolgte mit 35,5 Ampère, dauerte $4^1/_2$h und ergab eine Kapazität von 160 Ampère-Stunden. Die Spannung sank von 1,99 Volt auf 1,6 Volt.

VI. Ladung mit 35,4 Ampère 4h 40′ lang. Spannung von 2,14—2,595, Kapazität 165 Ampère-Stunden. — 0,97.

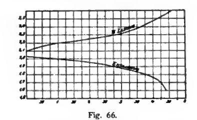


Fig. 66.

VI. Entladung erfolgte mit 60 Ampère und daran anschliessend mit 30 Ampère. Erstere währte 2h 15′, letztere 25 Min. Die entsprechenden Kapazitäten sind 135 und 12,5 Ampère-Stunden. Die Spannung fiel von 1,86 auf 1,56, stieg auf 1,76 und fiel nochmals auf 1,58.

Die VII. Ladung erfolgte mit 50 Ampère, dauerte 3 Stunden und 5 Min. Die Spannung stieg von 2,225 auf 2,65. Die Kapazität beträgt 154 Ampère-Stunden. Das Verhältnis der Ampère-Stunden ist 0,96, das Verhältnis der Leistungen aber —

$$= 0{,}71, \frac{\left(1{,}75 \cdot 60 \cdot 2{,}25 + \frac{1{,}72 \cdot 30 \cdot 25}{60}\right)}{2{,}36 \quad 50 \quad 3{,}0} = \frac{258}{363}$$

Die VII. Entladung erfolgte mit 80 Ampère und dauerte 13·4h. Die Spannung fiel von 1,845 auf 1,57 Volt. Die Kapazität berechnet sich zu 140 Ampère-Stunden.

Die VIII. Ladung erfolgte über Nacht mit etwa 12 Ampère und wurde nicht weiter beobachtet.

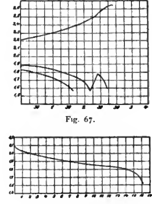


Fig. 67.

Fig. 68.



VIII. Entladung. Die Stromstärke betrug im Mittel 65 Ampère, die Spannung sank in 2h von 1,88 Volt auf 1,6 Volt. Die Kapazität berechnet sich zu 130 Ampère-Stunden.

IX. Ladung erfolgte über Nacht mit nur 10 Ampère.

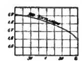


Fig. 69.

IX. Entladung. Die Stromstärke betrug 20 Ampère. Die Spannung sank in 9h 55' von 2,13 auf 1,47. Die Kapazität berechnete sich zu 196 Ampère-Stunden. Da jedoch während einiger Zeit die Stromstärke gefallen war auf 18,5 Ampère, ohne dass nachreguliert wurde, dürfte eine Kapazität von 190 Ampère-Stunden angenommen werden.

Die X. Ladung dürfte bei 16 Ampère etwa 13 Stunden, entsprechend 210 Ampère-Stunden, ergeben.

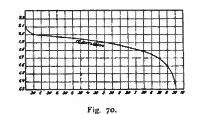


Fig. 70.

X. Entladung erfolgte mit 50 Ampère. Die Spannung sank in 2h 35 Min. auf 146 Volt, was einer Kapazität von 129 Ampère-Stunden entspricht.

Die X. Ladung erfolgte mit 35 Ampère und dauerte 4h 50''. Die Spannung

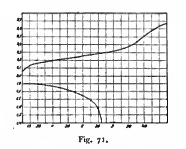


Fig. 71.

stieg auf 2,55 Volt. Hineingeladen wurden 160 Ampère-Stunden.

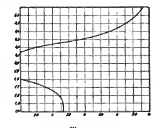


Fig. 72.

XI. Entladung mit 65 Ampère. Der Versuch dauerte 2h 8'. Die Spannung sank von 1,856 Volt auf 1,5. Die Kapazität betrug 138 Ampère-Stunden.

XI. Ladung erfolgte mit 34 Ampère.

XII. Entladung. Die Stromstärke betrug 80 Ampère. Die Spannung sank in 1h 22' von 1,79 auf 1,48 Volt. Die Kapazität berechnet sich zu 110 Ampère-Stunden.

XII. Ladung erfolgte mit 35 Ampère und dauerte 4h. Die Spannung stieg von 2,15 auf 2,6.

XII. Entladung mit 12 Ampère dauerte 17 Stunden. Die Spannung fiel von 2,2 auf 1,66 Volt. Die Kapazität berechnet sich zu 200 Ampère-Stunden.

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy*. (Fortsetzung.)

Ich hatte die Absicht, die Resultate in Tabelle 1 vor der Veröffentlichung durch die Null-Methode zu beweisen; aber obgleich ich den ganzen Apparat über zwei Jahre zum sofortigen Gebrauch stehen hatte, wurde ich durch dringende Arbeit an der Aus-

führung der Versuche verhindert bis kurz vor dem Zusammentritt der Versammlung des Institutes in San Franzisko im September 1899. Inzwischen legte A. v. Oettingen, Professor der Physik an der Universität Leipzig, der Chemical and Metallurgical Society of South Africa im Januar und Februar 1899 eine bemerkenswerte Schrift über denselben Gegenstand vor. In dieser Schrift giebt er die Resultate einer grossen Anzahl von Bestimmungen wieder, welche er über die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen mittels der Poggendorf'schen Kompensationsmethode — oder der Null-Methode, wie ich sie kurz nennen werde — ausgeführt hatte.

Tabelle II enthält die Resultate von Prof. von Oettingen.

Tabelle II.

Potentiale verschiedener Metalle in Cy-Lösungen bis 25° C.
(Versuche von Prof. v. Oettingen, Jour. Chem. and Metallurgical Soc. S.-Afrika.)
Januar und Februar 1899.

	$\frac{M}{1}$ KCy	$\frac{M}{10}$ KCy	$\frac{M}{100}$ KCy	$\frac{M}{1000}$ KCy	$\frac{M}{100}$ KCy + $\frac{M}{.670}$ Au
	Volt.	Volt.	Volt.	Volt.	Volt.
Au	+0.340 bis +0.306	+0.180 bis +0.218	—0.092 bis —0.056	—0.414 bis —0.474	—0.020 bis —0.170
Ag	+0.330 bis +0.314	+0.176 konst.	—0.020 konst.	—0.340 bis —0.200	—0.308 bis —0.330
Cu	+0.890 bis +0.924	—0.680 bis +0.648	—0.212**) bis +0.380	—0.550 bis —0.230	
Hg	+0.162 bis +0.200	+0.008 bis +0.024	+0.056 konst.	—	
Ni	—0.290 bis +0.194	—0.466 bis —0.392	—0.550 bis —0.488	—0.560	
Co	+0.182 bis +0.196	+0.118 bis —0.220*)	—0.168 bis —0.240	—	
Fe	+0.056 bis —0.146	+0.034 bis —0.012	—0.054 bis +0.022	—0.008 bis +0.050	
Fe_2O_3	—0.674 bis —0.700	—0.796 bis —0.720	—0.824 bis —0.750	—	
PbO_2	+0.160 konst.	+0.110 bis +0.118	—0.062 bis +0.070	—0.006 konst.	
Pb	+0.164 konst.	+0.128 konst.	+0.120 konst.	+0.120 konst.	+0.126 konst.
Zn	+0.924 konst. +0.940	+0.780 bis +0.800	+0.560 bis +0.604	+0.480 konst.	

Die obigen Resultate wurden sämtlich mittels der Poggendorf'schen oder Null-Methode erhalten, wobei an Stelle eines Galvanometers das Lippmannsche Capillar-Elektrometer angewandt wurde.

Prof. v. Oettingen sagt über diese Ergebnisse folgendes:

»Die beiden Ziffern in jeder Spalte beziehen sich bei jedem Metall auf die erste und letzte Beobachtung, wobei die zwischenliegenden Werte ausgelassen sind. Die Zeit, welche der Wechsel in Anspruch nahm, ist sehr verschieden; bei Cu z. B. betrug sie eine Stunde. Wenn keine Veränderung eintritt, so ist dies durch ein konst. angedeutet. Die Veränderungen des Potentials erfolgen nicht immer gleichmässig; bald nimmt dasselbe ab, bald zu. Die Richtung des Wechsels jedoch bei einem gegebenen Metall ist stets dieselbe.

Bei der Prüfung der Tabelle muss bemerkt werden, dass der letzte Satz nicht richtig ist (wenn nicht in seiner Tabelle ein Druckfehler vorhanden sein sollte). Für Gold, Silber, Kupfer, Kobalt, Eisenoxyd und Bleisuperoxyd ist der höchste Wert für dasselbe Metall zuweilen die erste und zuweilen

*) Beim Bewegen der Flüssigkeit steigt plötzlich das Potential.

**) Das Potential wechselt plötzlich von —0,121 bis +0,118 und bleibt dann constant.

die zweite Zahl. Bei Kupfer in $\frac{M}{100}$ KCy springen die Resultate vom —0,212 Volt bis +0,380 Volt, — eine Differenz von 0,592 Volt. Ich werde auf die wahrscheinliche Ursache dieser Unterschiede später zu sprechen kommen.

Im folgenden gebe ich einige andere Potential-Differenzen von Professor von Oettingen an.

$\frac{Hg}{Hg_2 SO_4}$ = — 0,99 Volt. (Ostwald), $\frac{M}{1}$ Lösungen.

$\frac{Zn}{Zn SO_4}$ = + 0,524 » » »

$\frac{Mg}{Mg SO_4}$ = + 1,243 » » » 18° C.

$\frac{Cd}{Cd SO_4}$ = + 0,158 » » » »

$\frac{Pb}{Pb (C_2 H_3 O_2)_2}$ = — 0,089 » » » »

$\frac{Cu}{Cu SO_4}$ = — 0,582 » » » »

$\frac{Ag}{Ag SO_4}$ = — 1,024 » » » »

$\frac{Hg}{Hg Cl_2}$ = — 0,560 (Ostwald's Normal-Elektrode).

Die folgenden bestimmte Prof. v. Oettingen selbst (sämtlich bis 25° C).

$\frac{Au}{Au Cl \text{ (conc.)}}$ = — 1,64 bis 1,42 Volt, veränderlich.

$\frac{Au}{\frac{M}{1} Au Cl_3}$ = — 1,134 Volt.

$\frac{Au}{\text{Königswasser}}$ = — 1,09 »

$\frac{Au}{KCy S \text{ (gesätt.)}}$ = — 0,26 bis + 0,03, sehr veränderlich.

$\frac{Au}{\frac{M}{1} KCy S}$ = — 0,36, veränderlich.

$\frac{Au}{\frac{M}{10} KCy S}$ = — 0,40 Volt.

$\frac{Au}{KCy \text{ (ges.)}}$ = + 0,50 »

$\frac{Au}{K_2 S}$ = + 0,14 »

$\frac{Au}{K_2 Sz}$ = + 0,21 »

$\frac{Au}{Na_2 S}$ = 0 bis 0,136 »

$\frac{Ag}{KCy \text{ (ges.)}}$ = + 0,536 »

$\frac{Cu}{KCy \text{ (ges.)}}$ = + 1,154 »

$\frac{Zn}{KCy \text{ (ges.)}}$ = + 1,196 »

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Aräometer mit Saugheber. (American Electrician Vol. XII, 12 n. Elektrot. Anz.).

Das spezifische Gewicht der Säure spielt bei Akkumulatoren bekanntlich eine wichtige Rolle; es sind daher häufige Prüfungen nach dieser Richtung hin anzustellen. Ehe die Akkumulatorengefässe auf den geringen Umfang, wie er für Akkumobilen u. a. erforderlich ist, beschränkt waren, benutzte man ein in der Flüssigkeit schwimmendes Aräometer, da genügender Raum zum Einstellen des Messinstrumentes vorhanden war und die Ablesung bequem vorgenommen werden konnte. Bei den dicht verschlossenen Zellen ist aber eine derartige Methode selbstverständlich ausgeschlossen. Mittelst des beistehend abgebildeten Apparates ist es dagegen möglich, ohne weiteres die erforderlichen Prüfungen des Säuregehaltes vorzunehmen. Durch leichtes Zusammendrücken das am oberen Ende befindlichen Gummiballes und Einführung der am unteren Ende angeordneten dünnen Röhre durch das Luftloch im Deckel der Zelle kann so viel Säure emporgehoben werden, dass das Aräometer in dem grossen Glasrohr schwimmt und die Ablesung sich ohne weiteres vornehmen lässt. Bei abermaligem Zusammendrücken des Balles fliesst die Säure wieder in die Zelle zurück, und die Prüfung der nächsten Zelle kann sofort erfolgen. Die mühsame und unsaubere Arbeit, die Säure mittelst einer Spritze herauszuziehen, wie es bei der früheren Methode üblich war, ist bei Benutzung dieses Apparates, welcher von »The Storage Battery Supply Company«, New York, hergestellt wird, nicht mehr erforderlich.

Fig. 73. Aräometer mit Saughahn.

Elektrolytisches Druckverfahren. (Die Elektrizität 1991. 17. 806).

Das Verfahren, Papier, Gewebe und ähnliche Stoffe mit Hilfe der Elektrolyse zu bedrucken, zu beschreiben oder sonst mit Mustern oder Zeichen zu versehen, ist schon alt. Schon auf der elektrischen Ausstellung in Paris im Jahre 1881 waren Seidenstoffe ausgestellt, die elektrolytisch gefärbt und gemustert waren. Bei dem von Goppelsroeder angegebenen Verfahren ist es erforderlich, dass das Papier oder der Stoff mit einem bei seiner Zersetzung eine färbende Substanz ergebenden Elektrolyten getränkt und zwischen zwei Elektroden gebracht wird, deren eine das wiederzugebende Muster enthält. Als Musterplatte kann ein Metallstempel, ein Satz aus Lettern, eine mit Aetzgrund überzogene und radierte Platte, ein bewegter Schreibstift oder dergleichen dienen. Als Elektrolyte können sowohl solche verwendet werden, die erst in Verbindung mit dem Stoff einer Elektrode, wie solche, die lediglich durch innere Zersetzung einen färbenden Stoff ergeben, ohne den Stoff der Elektroden anzugreifen. Auch kann man sowohl von der positiven, wie von der negativen Elektrode auf dem angegebenen Wege elektrolytische Abdrücke erhalten.

Für die gewerbliche Verwendung des Verfahrens im grossen, insbesondere für die Vervielfältigung von Letternsatz, kann in der Hauptsache nur ein Verfahren in Betracht kommen, das erstens einen sehr schnellen Verlauf ermöglicht und zweitens die Druckplatte nicht angreift. Beide Bedingungen erfüllt von den von Goppelsroeder angegebenen Stoffen nur das Anilin und dessen Chlorhydrat oder Sulfat, weil es einen der stark färbenden organischen Farbstoffe — in letzter Reihe Anilinschwarz — liefert, und zwar nur durch innere Zersetzung. Gerade dieser

Elektrolyt giebt aber nur befriedigende Resultate, wenn die Druckplatte die positive Elektrode bildet. Dies würde für Massenerzeugung die Anwendung angreifbarer Metalle, wie beispielsweise des Letternmetalles, ausschliessen, da deren Stoff naturgemäss bei jedem Stromdurchgang etwas in Lösung geht. Soll dies nicht der Fall sein, so muss die Druckplatte die negative Elektrode bilden.

Der Engländer W. F. Greene hat nun eine neue Klasse von Elektrolyten ermittelt, die sowohl von positiven wie von negativen Elektroden gleich gute Abdrücke liefern und ebenfalls sehr schnelles Arbeiten gestatten, nämlich diejenigen Oxyderivate des Benzols, die wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit als photographische Entwickler Verwendung finden. Jeder Körper dieser Klasse von photographischen Entwicklern erfüllt den vom Erfinder erstrebten Zweck; als Beispiel mögen hier nur genannt sein: Diamidophenol-Amidol-, Methyl-p-amidokresol-Metol- und Hydrochinon. Die zur Verwendung gelangende chemische Substanz kann kurz vor dem Druckvorgang auf das fertige Papier oder den Stoff aufgetragen, aber auch bei der Fabrikation dem Papier zugesetzt werden. Sie kann beispielsweise mit dem Ganzzeug vermischt oder während der letzten Stufen der Herstellung des Papiers in dieses eingetragen werden.

Beim Drucken mittelst Elektrizität und unter Zuhilfenahme des nach vorliegender Erfindung zugerichteten Papieres müssen Mittel zur Anwendung gelangen, um die Druckfläche, welche aus Letternmetall oder aus einer Zink-, Kupfer- oder Stereotypplatte bestehen kann, gründlich zu isolieren. Für angreifbare Metalle empfiehlt sich aus den oben angeführten Gründen, die Druckplatten als negative Elektrode zu verwenden. Der gewöhnliche Strom, wie er zur elektrischen Beleuchtung — Glühlicht — zur Verwendung kommt, ist für das vorliegende Verfahren genügend. Das Drucken erfolgt augenblicklich, und es können mehr als 20000 Abdrücke in der Stunde hergestellt werden, falls die Maschine mit dieser Geschwindigkeit zu laufen vermag. Die erzielten Abzüge sind, falls die Druckplatte mit dem negativen Pol verbunden ist, braun, wenn das Papier mit Hydrochinon, Amidol oder Metol imprägniert ist, wobei die Tiefe der Farbe von der Stärke der verwendeten Lösung abhängt.

Elektrolyse von Alkalisalzen. (Elektrot. Rdsch. 1901. S. 80.)

Für den Bau von Apparaten zur kontinuierlichen Elektrolyse von Chloralkalien oder Alkalisalzen vermittelst Quecksilberkathode ist als Prinzip massgebend, das frei werdende Alkalimetall durch das Quecksilber der Kathode aufnehmen zu lassen und das so erhaltene Amalgam in einem anderen Teil des Apparates in Alkalihydroxyd und metallisches Quecksilber zu zerlegen, welches letztere dem elektrolytischen Behälter wieder zugeführt wird.

Diese Grundlage bedingt, dass beträchtliche Quecksilbermengen beständig in Zirkulationsfluss erhalten bleiben. Dies zu erreichen, hat man verschiedene Wege eingeschlagen. Man hat den ganzen Apparat beweglich gestaltet und ihm Schaukelbewegung erteilt; man hat permanente Neigung vorgesehen, derart, dass der Boden in geneigter Lage angeordnet und das Quecksilber darüber fliessen gelassen wird, ohne dass man das Quecksilber durch Kanäle leitet, welche sich in einer Schraubenlinie hinziehen. Man hat ferner zur Vordrängung mittels Tauchkolben gegriffen und schliesslich auch Zirkulation durch Pumpen eingerichtet. Indem bei allen diesen Vorkehrungen die Gesamtmasse des Quecksilbers in Fluss ist, haben sie den gemeinsamen Uebelstand, dass, wenn die Quecksilberbewegung aus irgend einem Grunde Einhalt erfährt, der Apparat von Quecksilber entblösst wird, während der Durchgang des Stromes ununterbrochen bleibt, woraus sich grössere oder geringere, immer aber ernste Störungen ergeben.

Das neue Verfahren von Solvay & Co. in Brüssel gründet sich auf ein anderes Prinzip. Es ist bekannt, dass die Bildung des Amalgams an der Oberfläche des Quecksilbers sich vollzieht und das Amalgam infolge seiner geringen Schwere sich an der Oberfläche zu halten strebt. Man braucht also das Quecksilber nur an der Oberfläche zu erneuern oder in Zirkulation zu halten, während man die tiefere Schicht mehr oder minder in Ruhe verharren lassen kann. Solvay & Co. richten dementsprechend ihren Apparat so ein, dass die Quecksilberoberfläche eine vollkommen wagrechte Lage einnimmt, und lassen das Amalgam am einen Apparatende durch einen in ungefährer Hohe des Quecksilberspiegels angeordneten Ueberlauf abfliessen. Der Wiedereintritt des regenerierten Quecksilbers erfolgt am entgegengesetzten Apparatende in einen vertieften Teil, der zugleich einen Vorratsraum bildet.

Dieser Apparat erhält demnach keine mechanischen Bewegungsvorrichtungen und besteht aus einem rechteckigen Gefäss, welches in grossen Dimensionen ausgeführt werden kann. Der Boden kann wagrechte oder geneigt sein; seine Lage ist ohne Bedeutung, denn er bleibt beständig mit Quecksilber auch dann bedeckt, wenn die Zurückführung des regenerierten Quecksilbers in Stillstand geraten würde. Um den Apparat behufs Reinigung vollständig zu entleeren, bringt man ihn durch einseitiges Anheben mittels einer Schraube in eine geneigte Lage oder man versieht ihn im tiefsten Teile mit einem Hahn. Der Wiedereintritt des regenerierten Quecksilbers vollzieht sich an dem einen, der Abfluss des Amalgams am entgegengesetzten Ende mittels verstellbarer Ueberlaufsvorrichtung, die so eingestellt wird, dass sie wesentlich nur die Oberflächenschicht austreten lässt, welche am reichsten an Amalgam ist. Das übergelaufene Amalgam tritt durch ein Uebersteigrohr nach dem Zersetzungsapparat.

Der Hauptvorteil der beschriebenen Einrichtung besteht darin, dass man nicht, wie z. B. bei den Apparaten mit Zirkulation infolge

Neigung des Bodens, an eine vorher festgesetzte Abflussmenge gebunden ist, sondern einen jeweils als den vorteilhaftesten sich ergebenden Abfluss herstellen kann, ohne dass die gute Ausnutzung des elektrischen Stromes Störung erfährt. Man könnte selbst, was bei den üblichen Apparaten unthunlich ist, bis zur Erzeugung von festem, auf der Quecksilberoberfläche schwimmendem Amalgam gehen, dessen Abziehen keine Schwierigkeit bildet.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Elektrisch-hydraulische Schweisseinrichtung. Kalker Werkzeugmaschinen-Fabrik L. W. Breuer, Schumacher & Co. in Kalk b. Köln a. Rh. — D. R. P. 115 170.

Das Schweissen der in der elektrolytischen Zelle auf Schweisstemperatur erhitzten bezw. auf derselben erhaltenen Metallstücke findet, um eine Oxydation der Schweissstellen zu verhüten, im Elektrolyten selbst bezw. in der die Schweissstelle umgebenden Wasserstoffhülle statt. Zu diesem Zweck befinden sich die hydraulische Pressvorrichtung oder nur deren Pressbacken in dem Elektrolyten. Die Metallteile der Pressvorrichtung sind, soweit sie mit dem Elektrolyten in Verbindung kommen, durch einen säurebeständigen Ueberzug geschützt.

Elektrizitätssammler. — Joseph Skwirsky in Warschau. — D. R. P. 115 356.

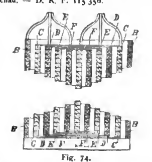


Fig. 74.

Der Sammler ist aus Bleizylindern *B, C, D, E, F* aufgebaut, welche in einander gesetzt sind. Die Bleizylinder sind an der Innenseite mit Stiften versehen, die aus der Zylinderwand ausgestanzt sind und zum Halten der wirksamen Masse dienen. Letztere bedeckt nur die Innenseite der Zylinder, wodurch ein Ablösen der Masse vom Zylinder bei deren Ausdehnung vermieden werden soll.

Zelle zum Formieren von Sammlerelektroden. — Henry Leitner in London. — D. R. P. 115 307.

Die Zelle ist am Boden wie an den vier Wänden mit Weichgummi *c* ausgekleidet. Die eine Stirnwand ist verstellbar und wird durch die Druckschraube *n* gegen die Elektroden gepresst. Gegen den oberen Rand der Elektroden wird die Pressplatte *k* durch die Druckschrauben *s* gepresst. An die Gummiauskleidung legen sich hölzerne Blöcke *j*, welche auf der einen Seite mit Längs- und Quernuten, sowie mit senkrechten Bohrungen versehen sind, die den Durchtritt des

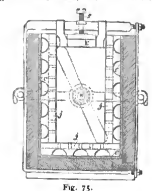


Fig. 75.

Elektrolyten gestatten. Die Elektroden sind durch poröse Isolationsplatten von einander getrennt.

Verfahren zur Darstellung von Chromoxydulsalzen durch elektrolytische Reduktion von Chromoxydsalzen. — C. F. Böhringer und Söhne in Waldhoff bei Mannheim. — D. R. P. 115 463.

Man erhält Chromoxydulsalze in fester Form aus Chromoxydsalzen durch Elektrolyse in der Weise, dass man konzentrierte saure Chromoxydsalzlösungen in dem Kathodenraum einer elektrolytischen Zersetzungszelle dem elektrischen Strom aussetzt.

Verfahren zur Reinigung von Salzsoole. — von Glenck, Kornmann & Cie. in Schweizerhalle b. Basel. — D. R. P. 115 677.

Das Verfahren besteht darin, dass man von dem in der Soole enthaltenen Chlornatrium einen kleinen Teil, welcher der vorhandenen Kalkmenge entspricht oder auch diese übersteigen kann, mittelst des elektrischen Stromes in Chlor und Aetznatron spaltet und vor oder nach dem Filtrieren des ausgeschiedenen Aetzkalkes Kohlensäure in die Soole leitet.

Verfahren zur Reinigung von Salzsoole. — von Glenck, Kornmann & Cie. in Schweizerhalle b. Basel. — D. R. P. 115 678. Zusatz zum Patente 115 677.

Das Verfahren des Pat. 115 677 ist in der Weise

abgeändert worden, dass man zum Zwecke der gleichzeitigen Ausscheidung des Magnesiumgehaltes eine dem letzteren entsprechend grössere Menge Chlornatrium elektrolysiert.

Elektrode für Primär- wie Sekundärelemente. — W. B. Bary in St. Petersburg. — D. R. P. 115 680.

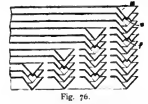


Fig. 76.

Die Elektrode besteht aus über einander liegenden, rinnenartig gestalteten Ringen, die in bekannter Weise an mehreren Stellen ihres Umfangs durch Löten oder in anderer Weise mechanisch und elektrisch leitend mit einander verbunden sind. Die einzelnen Ringe weisen an mehreren Stellen ihrer Unterkante Einbeulungen *m* auf, wodurch innerhalb jeder Rinne Erhöhungen entstehen, auf denen die Unterkante des folgenden Ringes liegt. Auf diese Weise wird ein bestimmter Abstand zwischen den auf einander liegenden Ringen geschaffen. Die Einbeulungen *m* können ferner in der Mitte wieder mit von oben eingedrückten Rinnen *f* versehen sein, welche zur Aufnahme der Unterkante des darüber liegenden Ringes dienen.

Galvanisches Element. — Carl Kaiser in Heidelberg. — D. R. P. 115 753. (Zusatz zum Patente 114 740.)

Das Element unterscheidet sich von dem des Hauptpatentes dadurch, dass anstelle von Eisenoxydhydrat Aluminiumhydroxyd als Depolarisator benutzt wird, das in Aluminiumchlorid gelöst ist.

Verfahren zum Ablösen des Kesselsteines von der Kesselwand mittelst elektrischen Stromes. Jacob Gottlob in Köln a. Rh. — D. R. P. 115 800.

Der Umlauf eines elektrischen Stromes durch den Dampfkessel wird mittelst Elektroden herbeigeführt, die in das Kesselwasser eintauchen und mit dem positiven Pol einer Batterie in Verbindung stehen, während der negative Pol der Batterie an die Kesselwandung angeschlossen ist.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden mit aus nicht leitendem Stoff bestehenden Masseträgern. — Albert Ricks in Berlin. — D. R. P. 116 469.

Auf einem beliebig gestalteten Masseträger aus nicht leitendem Stoff werden mittelst Klebstoffs in geringen Abständen von einander kleine Körperchen befestigt, die aus der wirksamen Masse selbst unter Zusatz eines geeigneten Bindemittels hergestellt sind. In die Zwischenräume zwischen den einzelnen Körperchen wird sodann die wirksame Masse eingetragen.

Galvanisches Kippelement mit Drehvorrichtung. — Robert Krayn in Berlin. — D. R. P. 116 837.

Das Element *e* ruht in einem Drahtkorb *a*, der in dem Gestell *o* drehbar gelagert ist. Beim Niederdrücken der mit einem Druckknopf versehenen Stange *c* wird das Element durch den mit dem Batteriebehälter an der Drehachse fest verbundenen und an dem unteren

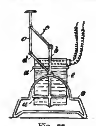


Fig. 77.

Ende der Druckstange *c* angelenkten Arm *d* in die Betriebsstellung gedreht. Bei Entlastung des Druckknopfes pendelt es dagegen von selbst in die Ruhestellung zurück. Der an dem Ansatz *b* des Gestells *o* angelenkte Arm *f* dient zur Führung der Druckstange.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — C. Fr. Ph. Stendebach in Leipzig und Heinrich Maximilian Friedrich Reitz in Dewitz b. Taucha. — D. R. P. 117 925.

Um die Elektroden sehr porös zu machen, wird der wirksamen Masse ein hoher Prozentsatz von Zuckerstoff zugesetzt. Nach dem Einstreichen der wirksamen Masse in die Masseträger werden die Elektroden, bevor sie in die Formierflüssigkeit kommen, in Oel oder in eine Lacklösung getaucht, womit die Poren an der Oberfläche sich füllen. Bei der Formation werden diese Stoffe allmählich aus den Poren entfernt, was zur Folge hat, dass auch die Formierflüssigkeit langsamer die wirksame Masse durchdringt. Hierdurch wird die Entfernung des Zuckerstoffs aus der wirksamen Masse verlangsamt, und das Zerfallen der Masse, welches bei grossen Zusätzen von Zucker und bei schneller Lösung desselben zu befürchten ist, verhindert.

Elektrische Sammelbatterie mit gefässförmigen Elektroden. — Albert Trihelhorn in Zürich. D. R. P. 115 953. (Zusatz zum Patente 100 776.)

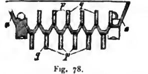


Fig. 78.

Die an dem zickzak- oder wellenförmigen Boden der gefässförmigen Elektrode *a* befindlichen Masseblöckchen oder mit wirksamer Masse überzogenen Metallblöckchen des Hauptpatents sind durch Gitterplatten *q* ersetzt, die mit der wirksamen Masse *p* so gefüllt sind.

Verfahren zum galvanischen Plattieren von Aluminium. — Michael Bartholomew Ryan in London. — D. R. P. 116 319.

Das Verfahren unterscheidet sich von den bekannten Verfahren, bei welchen das Aluminium, in sauren und alkalischen Bädern vorbehandelt, mit einer Quecksilberamalgamschicht überzogen und alsdann den galvanischen Bädern ausgesetzt wird, dadurch, dass vor dem Amalgamieren eine Behandlung des Aluminiums mit Phosphorsäure stattfindet. Die Phosphorsäure bewirkt die Beseitigung der dem Aluminium eigentümlichen, fettigen Oberfläche, welche (im Verein mit den behandelten Verunreinigungen) sich einer vollkommenen Vereinigung des Aluminiums mit den darauf abzulagern-

den Metallen als das grösste und schwerwiegendste Hindernis entgegenstellt.

Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe auf elektrischem Wege. — Walter Löb in Bonn. — D. R. P. 116 336.

Das Verfahren besteht darin, dass man aromatische Nitrokörper mit einer aromatischen Base und deren salzsaurem Salze zusammenbringt und die resultierende Flüssigkeit der reduzierenden Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft.

Wenn man Anilin oder die Toluidine oder Alkylderivate dieser Basen mit so viel rauchender Salzsäure versetzt, dass nur ein Teil der Base abgesättigt ist, so erhält man eine Lösung von grossem Lösungsvermögen und von ungemeiner Dissociationsfähigkeit. In ihr werden die Nitrokörper gelöst und der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen.

Man stellt zunächst die Anilinlösung dar, indem man zwei Teile Anilin mit einem Teil rauchender Salzsäure mischt. Darauf werden 10 Teile p-Nitrophenol in 40 bis 60 Teilen der Anilinlösung gelöst und die klare Flüssigkeit der Einwirkung des Stromes unterworfen. Durch Uebersättigen mit Salzsäure erhält man einen braunen Niederschlag, der nach dem Digerieren mit Ammoniak die freie Base liefert. Aus Alkohol erhält man sie in bronzebraunen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 196° bis 197°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol. In konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure entsteht eine rotviolette Lösung.

Die erhaltenen Farbstoffe haben Aehnlichkeit mit den Indulinen und Nigrosinen, Ausfärbungen damit werden nach den für die spritlöslichen und wasserlöslichen Induline gegebenen Vorschriften ausgeführt.

ALLGEMEINES.

Die Wirkung starker elektrischer Schläge. Im allgemeinen ist man der Ansicht, dass man einen durch starke elektrische Schläge Verunglückten durch künstliche Atmung ins Leben zurückzurufen versuchen müsse. Dieser Ansicht widerspricht R. H. Cunningham im »New York Medical Journal«. Das durch einen starken elektrischen Schlag am meisten in Mitleidenschaft gezogene Organ sei das Herz, und dieses werde dadurch nicht völlig gelähmt oder getötet, sondern in einen Zustand der Zusammenziehung versetzt infolge der Anhäufung der faserigen Bestandteile des Blutes. Diese Zusammenziehung verringere den Blutdruck im ganzen Körper, und das Nervensystem werde nicht sofort, sondern allmählich durch die vollständige Blutleere, die auf einen plötzlichen Stillstand des Blutkreislaufes folge, angegriffen. Elektrische Ströme, wie sie in der Industrie verwandt werden, seien für Frösche und Schildkröten thatsächlich nicht tötlich, da der Zustand der Blutverdickung im Herzen von selbst rasch verschwindet, sobald der Strom aufhört. Bei Hunden ist die Wiederherstellung des normalen Zustandes schon weit schwieriger und noch schwerer wahrscheinlich beim Menschen. Cunningham hat nun ein sehr gründliches Verfahren ausgearbeitet, um den Blutkreislauf in solchen Fällen künstlich wieder herzustellen, und zwar durch Einspritzen von Blut, dem der Faserstoff entzogen ist. Nach seinen bisherigen Versuchen an Hunden hat das Verfahren Erfolg gehabt, wenn es sofort angewandt wurde.

Die Gewerbekrankheit der Elektrotechniker. Dr. J. Jellinek von der Wiener III. medizinischen Klinik stellte auf Anregung seines Chefs, des Professors v. Schrötter, an 80 Elektrizitätsarbeitern, als Dynamowärtern, Monteuren etc. Untersuchungen über die Einwirkung des Starkstromes auf den Organismus an; er prüfte vornehmlich den Blutdruck. Es zeigte sich nun, dass bei einer kurzen Einschaltung in einen Gleichstrom von 50—200 Volt der Blutdruck um 40—60 mm Quecksilber stieg, während beim Wechselstrom unter sonst gleichen Bedingungen eine Erniedrigung um 40—50 mm eintrat. Bei blos momentanem Kontakt mit einem Strome von 300 bis 500 Volt war anfangs eine Erniedrigung bis um 50 mm, fünf Minuten später ein Anstieg bis um 30 mm zu konstatieren. Der Puls wurde manchmal bis auf 42 Schläge reduziert. Der Starkstrom hat also einen mächtigen Einfluss auf die Blutzirkulation. Der Körperwiderstand, mit einem Universal-Galvanometer von Siemens gemessen, variierte bei den einzelnen Individuen zwischen 16 000 bis 60 000 Ohm. Sonst fand Dr. Jellinek noch sehr häufig auch bei jüngeren Individuen eine abnorme Starrheit der Arterien, eine Steigerung der Reflexe und erhöhte psychische Reizbarkeit. »Aeltere Starkstromarbeiter gleichen jung geladenen Akkumulatoren.« Die Untersuchungen werden noch fortgesetzt und sind begreiflicherweise von hoher Bedeutung für die Kenntnis der neuesten Gewerbekrankheit.

Verbleites Eisenblech. Für sehr viele Zwecke wird neuerdings an Stelle von Zinkblech verbleites Eisenblech angewendet, welches, trotzdem es wie Zinkblech dem Roste nicht ausgesetzt ist, bei gleicher Wandstärke ganz erheblich widerstandsfähiger gegen Verbeulungen ist und dabei einen niedrigeren Preis hat. Die Behandlung des verbleiten Eisenblechs ist indessen nicht so einfach, oder wenigstens muss es sehr vorsichtig behandelt werden, weil es sonst seine Eigenschaft des Nichtrostens verliert. Besonders ist darauf zu achten, dass die Bleioberfläche nirgends durch die Bearbeitung entfernt wird, also hauptsächlich darauf, dass unter keinen Umständen das Blech mit der Feile bearbeitet wird. Die geschnittenen Kanten müssen in Falze so eingefügt werden, dass sie bei der Verlötung vollständig gegen das Aeussere und den Innenraum des betreffenden Gegenstandes abgeschlossen werden. Auch das Löten beansprucht eine besondere Behandlung, weil sonst die Stellen nicht dauerhaft werden. Am besten behandelt man diejenigen Stellen, welche gelötet werden sollen, mit Glaspapier oder Schmirgelleinen, durch welches man die Oxydschicht der Bleioberfläche entfernt. Alsdann wird mittels des Lötkolbens oder der Flamme die Bleioberfläche verzinnt, und eine danach vorgenommene Lötung in gewöhnlicher Weise mit dem Lötkolben wird sich als ebenso dauerhaft erweisen, wie eine Zinklötung. Wenn man nicht alle geschnittenen Kanten in Falze verdecken kann, so thut man gut, dieselben wenigstens nicht nach innen, sondern nach aussen zu bringen, wo sie leichter, durch die Säuerung, vor Rost geschützt werden können als innen. Jede bleifreie Stelle des Eisenblechs, also entweder an Kanten oder an Stellen, auf welchen die Feile gearbeitet hat, wird natürlich sobald Luft oder lufthaltiges Wasser in das Innere kommt, durch Rost angegriffen, und das Durchrosten des verhältnismässig dünnen Bleches ist dann sehr bald die Folge. Dagegen wird man von hohlen Körpern aus verbleitem Eisenblech, welches nach obigen Regeln vorsichtig behandelt ist, eine unverwüstliche Dauerhaftigkeit und Sicherheit gegen Durchrosten erwarten können.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Weiler, Prof. W. Wörterbuch der Elektrizität und des Magnetismus. Mit 816 Abbildungen. Leipzig. Verlag von Moritz Schäfer, Buchhandlung. Preis broschiert 12 Mk., gebunden 13,50 Mk.

Das reich illustrierte Werk enthält in alphabetischer Darstellung sämtliche auf dem Gebiet der Elektrizität und des Magnetismus vorkommende Ausdrücke, Zeichen-Abkürzungen u. s. w. Die Erklärungen sind in kurzer und prägnanter Form, jedoch hinreichend erschöpfend und ausführlich gehalten, so dass sie eine deutliche Definition des betreffenden Gegenstandes geben. Wo es nötig war, ist das Verständnis durch Abbildungen erleichtert, und es ist in diesem Buche ein Werk geschaffen, das jedem, der sich für Elektrotechnik interessiert, sowie auch dem Elektrotechniker selbst im gegebenen Falle als Nachschlagebuch wertvolle Dienste leisten wird. Es sei deshalb das Werk der Beachtung unserer Leser angelegentlichst empfohlen.

Dreher, Prof. Dr. Eugen. Die Grundlagen der exakten Naturwissenschaft im Lichte der Kritik. Mit dem Bildnis des Verfassers, einer Biographie und einem Anhang, betitelt: »Aus dem Briefwechsel Eugen Drehers«. Dresden 1900. Verlag des »Apollo« (photogr. Litteratur) Franz Hoffmann.

Das vorliegende Werk ist in hohem Grade geeignet, die Aufmerksamkeit der gesamten wissenschaftlichen Welt, sowie aller naturwissenschaftlich interessierten Laien auf sich zu ziehen. Während wir uns angesichts der glänzenden äusseren Erfolge, die die moderne Naturwissenschaft gezeitigt hat, daran gewöhnt haben, die Untersuchung ihrer theoretischen Grundlagen zu vernachlässigen oder uns mit nicht genügend in die Tiefe gehenden Hypothesen zufrieden zu geben, durchleuchtet Eugen Dreher mit der Fackel der Kritik das Gesamtgebäude unserer physikalischen und chemischen Vorstellungen. Er spürt in geistvoller und tief eindringender Weise den Wegen nach, die der menschliche Geist eingeschlagen, um zu dem heutigen Standpunkte im Gebiete der exakten Naturwissenschaft zu gelangen. Aber nicht bei der kalten Kritik ist der Verfasser stehen geblieben; mit schöpferischer Geisteskraft hat er, zumal im Gebiete der Wärmelehre, neue Anschauungen entwickelt, neue Wege erschlossen, die unsern Trieb nach kausalgemässer Erkenntnis der Naturerscheinungen höher befriedigen, als es seitens mancher Hypothesen und Theorien geschieht, gegen die schon von anderer Seite Einspruch erhoben worden ist.

Weber, L. B., Ingenieur. **Installation und Berechnung elektrischer Anlagen.** Zum Selbststudium für jeden Techniker und mit Hilfe von Berechnungstabellen gemeinverständlich dargestellt auch für solche, die keine mathematische Vorbildung besitzen. Verlag von Ernst Wiest Nachf., Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Leipzig. Preis 6 Mk.

Dieses Werk bedeutet eine recht erfreuliche Bereicherung der Fachlitteratur, denn es ist das erste, welches das schwierige Gebiet der Installation populär behandelt und damit vielen einen Weg zu selbständiger Arbeitsleistung und lohnender Thätigkeit weist.

Lahr, J. J. van, Privatdozent an der Universität Amsterdam. **Lehrbuch der mathematischen Chemie.** 1901. Leipzig. Verlag von Johann Ambrosius Barth. 7 M., geb. 8 M.

Wir empfehlen das vorliegende Werk allen denen, die sich auf Grund eines guten Leitfadens in das Wesen der mathematischen Chemie einarbeiten wollen. Dasselbe ist systematisch bearbeitet und enthält in 10 Kapiteln die hauptsächlichsten und wichtigsten Probleme der mathematischen Chemie behandelt.

Gertels, A., Ingenieur. **Die Elektricität, ihre Eigenschaften, Wirkungen und Gesetze.** Halle a/S. Verlag von C. O. Lehmann, 1901. Preis broch. 5 M., geb. 6 M.

Deutscher Acetylenverein. Methoden zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid. Halle a/S. Verlag von Carl Marhold. 1900. Preis 0,40 M.

GESCHÄFTLICHES.

Auf der internationalen Ausstellung für Feuerschutz und Feuerrettungswesen im Mai bis September 1901 zu Berlin-Charlottenburg-Halensee (Kurfürstendamm) ist ein neuartiges, ganz modernes Unternehmen in die grössere Oeffentlichkeit getreten, das Institut für Unfallverhütung und Arbeiterwohlfahrt, für Gewerbehygiene und Gewerbepolizeiwesen von Dr. Werner Heffter in Berlin NW. 52. In seinen »Winken für Gewerbeunternehmer« sagt G. R.-R. Dr. Sprenger, »dass Arbeitgeber, die eine Fabrik errichten und betreiben wollen, nicht nur die bau- und feuerpolizeilichen, sondern auch die bezüglichen Vorschriften der Gewerbeordnung genau kennen und erfüllen müssten.« In der Erkenntnis, dass eine Centralstelle fehle, wo technisch-gewerbliche Ratschläge erteilt werden können, ohne dass dienstliche Rücksichten grosse Beschränkungen und nur zu sehr gebotene Vorsicht auferlegen, hat der frühere Gewerbeaufsichtsbeamte und jetzige polizeilich Sachverständige Dr. Werner Heffter, Berlin NW. 52, Calvinstrasse 14, ein technisches Bureau für Unfallverhütung, Gewerbehygiene und Konzessionswesen eröffnet. Die mit interessantem Musterlager verbundene Geschäftsstelle liefert alles, was (besonders nach §§ 120a ff. der Gewerbeordnung) durch Gewerbeinspektion, Berg-behörde, Bau-, Feuer-, und Sanitätspolizei, Dampfkesselüberwachungsverein oder Berufsgenossenschaft an Unfallschutz- und Feuerlöscheinrichtungen, an Heizungs-, Lüftungs- und Entstaubungsanlagen, an Wasch-, Bade- und Abortgelegenheiten für Fabriken, Handwerksbetriebe, Bergwerke und andere Arbeitsstätten gefordert oder empfohlen werden kann. Die auf der Hygiene-Ausstellung Posen 1901 schon mit der goldenen Medaille ausgezeichnete Firma befasst sich ausserdem mit der Beratung und Vertretung in allen gewerblichen Angelegenheiten, z. B. bei Errichtung konzessionspflichtiger Betriebe (auch Kesselanlagen), bei Rauch-, Abwasser- und Lärmbelästigung (rauchschwache Feuerungen, Schalldämpfer, Abwasserreinigung, Abfällebeseitigung usw.), schliesslich auch mit der Lieferung von Maschinen, Apparaten und Fabrikbedarfsartikeln. Neu aufgenommen sind jetzt die Abteilungen: »Ueberwachung elektrischer Anlagen« (auf Grund der Bestimmungen des Verbandes deutscher Elektrotechniker und der Privatfeuerversicherungsgesellschaften) und »Feuersicherheit gewerblicher Anlagen« (Erhöhung dieser Sicherheit zwecks Herabsetzung der Versicherungsprämie.)

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 7. 1. Oktober 1901.

VERFAHREN UND EINRICHTUNG ZUR GEWINNUNG VON AETZKALI DURCH FEUERFLÜSSIGE ELEKTROLYSE.

Von *Ch. E. Acker.*

Das nachstehend erörterte Verfahren bezieht sich auf die Gewinnung von Aetzalkalien durch Behandlung von auf elektrolytischem Wege hergestellten Legierungen aus Schwermetallen und Alkalimetallen in flüssigem Zustande mit Dampf, die aus dem deutschen Patent 78001 bekannt ist.

Während aber bei der Vautin'schen Einrichtung die Erreichung des Zweckes in befriedigender Weise dadurch unmöglich gemacht wird, dass einerseits für keine rationelle Erneuerung der Alkalimetalllegierung gesorgt ist, und dass andererseits der Dampf auf die Oberfläche der Alkalimetalllegierung geblasen wird, wobei die auf der Oberfläche sich bildende Aetzalkalischicht die Oxydation des Alkalimetalls bald verhindert, wird nach dieser Methode der Dampf in innigster Berührung mit der Alkalimetalllegierung durch ein Kanalsystem hindurchgeführt, wo er Zeit und Gelegenheit hat, das Alkalimetall zu Aetzalkali zu oxydieren, worauf die alkalimetallarme Legierung wieder in den elektrolytischen Zersetzungszustand zurückgeleitet wird. Dabei wird die lebendige Kraft des Dampfes selbst dazu benutzt, die Bewegung zu erzeugen. In letzterer Beziehung bietet das Verfahren eine gewisse Analogie zu dem im Patente 99958 beschriebenen Verfahren zum Abscheiden des Quecksilbers aus Alkaliamalgam. Während aber bei dem letztgenannten Verfahren die lebendige Kraft zur Zerstäubung des Alkaliamalgams benutzt wird, wodurch ein Kühlsystem zur Kondensierung der Reaktionsprodukte erforderlich wird, wird nach vorliegender Erfindung durch die Zirkulation in ununterbrochener Bahn die Wärme des Systems fast völlig bewahrt, überdies wird bei dem letztgenannten Verfahren eine wässerige Lösung von Aetzalkali gewonnen, während nach dem vorliegenden Verfahren wasserfreies Aetzalkali erhalten wird.

Das Wesen dieses Verfahrens besteht also in der Benutzung der lebendigen Kraft des zur Oxydation des Alkalimetalles dienenden Dampfes zur Erzeugung einer Zirkulation der in dem elektrolytischen Apparat gebildeten alkalimetallreichen Legierung durch ein Kanalsystem, welches eine Verbindung zwischen entgegengesetzten Enden des elektrolytischen Apparates herstellt. Um die bei der Bildung des Aetzalkalis frei werdende Verbindungswärme für den Prozess nutzbar zu machen, kann der Teil des Kanalsytems, in welchem die Alkalimetallegierung her-

gestellt wird, angeordnet sein, so dass die Verbindungswärme in dem Masse, als sie frei wird, durch Leitung direkt dem Innern des elektrischen Ofens zugeführt wird.

Fig. 79 zeigt einen vertikalen Längsschnitt durch den Apparat;

Fig. 80 ist ein Querschnitt des Apparates nach der Linie *A-A* der Fig. 79, wobei gewisse Teile weggelassen sind;

Fig. 82 ist ein Querschnitt nach der Linie *B-B* der Fig. 79;

Fig. 83 ist eine Oberansicht eines Teiles

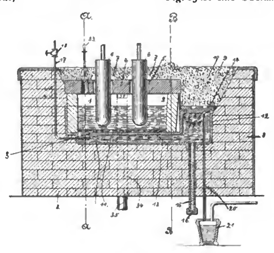


Fig. 79.

des Ofens und seiner Anode nebst dem Deckel für die Oeffnung, durch welche die Anode geht.

Gleiche Buchstaben bezeichnen gleiche Teile.

1 bezeichnet einen elektrolytischen Ofen, welcher irgend eine beliebige Form haben kann. Die Wände 2 des Ofens bestehen aus basischem Material, z. B. Magnesia, und ruhen auf einem Herd 3, welcher aus Eisen oder Stahl hergestellt sein kann.

Der Ofen ist oben durch einen Deckel 4

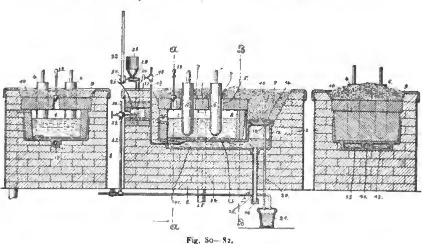


Fig. 80—82.

abgeschlossen, welcher zweckmässig aus feuerfestem Thon hergestellt wird. Dieser Deckel ruht auf den Wänden 2 und ist mit Oeffnungen 5 versehen, durch welche die Anoden 6 hindurchgehen. Als Material für die Anoden wird vorzugsweise Kohle gewählt. Die Oeffnungen 5 haben einen grösseren Durchmesser, als die Anoden und werden, soweit

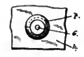


Fig. 83.

der von den Anoden nicht angefüllte Ringraum in Betracht kommt, von besonderen Deckeln 7 abgeschlossen, welche aus zwei Teilen in der Form von Halbringen hergestellt sind und die Anoden eng umschliessen.

Im Mauerwerk 8 des Ofens ist oberhalb des Deckels 4 eine Vertiefung 9 hergestellt, welche mit einer dicken Lage Salz 10 angefüllt ist.

Unter dem Herd 3 befindet sich nahe einer der Seitenwände des Ofens eine Rinne 11, welche mit dem Innern des Ofens in Verbindung steht. Die Rinne wird vorzugsweise mit dem Herd 3 aus einem Stück gegossen.

Die Rinne 11 reicht bis zum unteren Teil eines Gefässes 12, welches gleichfalls ein Teil dieses Gussstückes sein kann, aus welcher die Rinne und der Herd bestehen.

Der untere Teil des Gefasses 12 ist durch Kanäle 13 mit dem Ende des Innern des Ofens 1 verbunden, welches dem Ausgangspunkt der Rinne 11 entgegengesetzt ist. Wie aus Fig. 82 ersichtlich ist, sind die Kanäle 13 zu beiden Seiten der Rinne 11 angeordnet.

Ein abnehmbarer Deckel 14 schliesst oben das Gefäss 12 ab. Die oben erwähnte Vertiefung 9 reicht bis zu dem Deckel 14 herab.

Eine Röhre 15 geht vom unteren Ende des Gefässes 12 durch das Mauerwerk nach aussen; sie ist mit irgend einer Vorrichtung versehen, durch welche man den Ausfluss des Inhaltes des Gefässes 12 regeln kann. Als eine solche Vorrichtung dient bei dem auf der Zeichnung dargestellten Apparat eine auf das freie Rohrende aufgesetzte Kappe 16.

Die Röhre 15 kann das negative Polende des Ofens sein.

17 bezeichnet eine Dampfröhre, welche mit einem Regelungshahn 18 versehen ist und in die Rinne 11 hineinragt, nahe demjenigen Ende dieser, welches in Verbindung mit dem Ofen 1 steht. Die Rinne 11 besitzt zweckmässig nahe der Eintrittsstelle der Dampfröhre eine Einschnürung, um eine Wirkung analog der eines Injektors zu verursachen.

In der Unterseite des Deckels 14 des Gefässes 12 befindet sich eine Vertiefung 19. Von dieser Vertiefung 19 führt eine Röhre 20 aus Eisen oder Stahl abwärts durch das Mauerwerk aus dem Ofen heraus, um in ein Gefäss 21 einzumünden.

Ein Stöpsel 33, welcher in ein Loch im Deckel 4 passt und mit einer Handhabe versehen ist, die über die Salzlage 10 hinausragt, kann benutzt werden, um Salz direkt in den Hauptofen einfliessen zu lassen.

Vom oberen Teil des Ofeninnern 1 führt ein Kanal 34 durch das Mauerwerk, an den sich eine Röhre 35 anschliesst.

Es soll fortwährend genügend Salz in der Vertiefung 9 vorhanden sein, um einen dichten Abschluss für die Deckel 4 und 14 zu bilden.

Um den Betrieb einzuleiten, verfährt man zweckmässig so, dass man geschmolzenes Blei durch eine der Anodenöffnungen 5 in genügender Masse eingiebt, um die Rinne 11 zu füllen und den Herd 3 zu bedecken. Zu diesem Zweck muss natürlich eine der Anoden und deren Deckel 7 zeitweilig entfernt werden.

Gleich darnach kann das Salz, z. B. Chlornatrium, in geschmolzenem Zustand, in gleicher Weise wie das Blei, hinzugegeben werden. Hierauf wird die Anode mit ihrem Deckel wieder eingesetzt und der elektrische Strom geschlossen.

Wenn das Verfahren im vollen Gang ist, wird Salz auf irgend eine passende Weise eingeführt.

Durch die Wirkung des elektrischen Stromes wird das Salz zersetzt, und es bildet sich eine Legierung von Blei und Natrium. Der unter Druck aus der Röhre 17 entweichende Dampf verursacht eine lebhafte Zirkulation durch die Rinne 11 nach dem Gefäss 12. Der Dampf wird durch das Natrium in der Legierung während des Durchganges durch die Rinne 11 zersetzt, wobei sich Aetznatron und Wasserstoff bilden, während gleichzeitig die Legierung arm an Leichtmetall wird.

Durch die Rinne 11 fliessen Aetznatron, leichtmetallarme Legierung und Wasserstoff nach dem Gefäss 12, wo eine Scheidung

stattfindet. Leichtmetallarme Legierung oder Blei gehen von dem Gefäss 12 durch die Rinne 13 nach dem Innern des Ofens 1, wo die Legierung bezw. das Blei wieder als Kathode dient und Natrium aufnimmt. Von dem Gefäss 12 entweicht der Wasserstoff durch die Röhre 20 in das Gefäss 21. In dieses Gefäss 21 fliesst auch das Aetznatron.

Wie schon angedeutet, kann der Inhalt des Ofens zu irgend einer Zeit durch die Rohre 15 entfernt werden.

Chlorgas entweicht durch den Kanal 34 und die Röhre 35.

Die durch das oben beschriebene Verfahren gewonnenen Aetzalkalien sind wegen der hohen Hitzegrade, bei denen sie sich bilden, praktisch wasserfrei.

Charakteristisch für das neue Verfahren und die Einrichtung zu seiner Durchführung ist, dass die lebendige Kraft des Dampfes zur Erzeugung einer ununterbrochenen Zirkulation in derselben Richtung durch eine endlose Bahn nutzbar gemacht wird, wodurch zugleich eine langandauernde, innige Berührung zwischen Dampf und Alkalimetalllegierung erreicht wird. Bei dieser Zirkulation findet in dem einen Teil der endlosen Bahn, in dem Herd des Hauptofens, wo das geschmolzene Metall in Berührung mit dem Elektrolyten sich befindet, eine Zersetzung des Elektrolyten und eine Bildung einer Alkalimetallegierung statt, welche in einem anderen Teil der endlosen Bahn durch eingeführten Dampf oxydiert wird und, nach Abscheidung des Aetzalkalis und des Wasser-

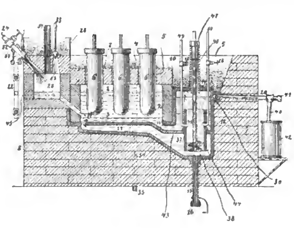


Fig. 84.

stoffes, wieder in den Herd des Hauptofens ein- und an der oder den Anoden vorübergeführt wird.

Wenn das Verfahren im Vorstehenden auch an der Hand des besonderen Falles der Herstellung von Aetznatron und Chlorgas erläutert worden ist, so ist es doch nicht auf dieses Anwendungsgebiet beschränkt; die Erfindung kann vielmehr auch zur Herstellung anderer Aetzalkalien und anderer Gase benutzt werden.

Durch das vorstehend beschriebene Verfahren wird eine innige Berührung zwischen Dampf und Alkalimetalllegierung beim Durchgange durch das Kanalsystem erzielt und gleichzeitig die lebendige Kraft zur Erzeugung der Zirkulation durch das Kanalsystem und den elektrolytischen Ofen nutzbar gemacht.

Anstatt den Dampf in das beiderseitig mit entgegengesetzten Enden des elektrolytischen Ofens kommunizierende Kanalsystem so einzuleiten, dass er selbst und er allein die zur Aufrechterhaltung der Zirkulation erforderliche Kraft liefert, kann die bewegende Kraft entweder ganz oder teilweise aus einer anderen Quelle, nämlich einer mechanischen Bewegungsvorrichtung hergenommen werden, wobei das Verfahren des Haupt-Patentes nur insoweit zur Anwendung kommt, als der Dampf beim Durchgange durch das Kanalsystem die Oxydation des Alkalimetalls der Legierung bewirkt.

Eine Einrichtung zur Durchführung des abgeänderten Verfahrens ist in der bei-

liegenden Zeichnung (Fig. 84) dargestellt: — Die Einrichtung stimmt, abgesehen von einer abweichenden Anordnung des mit entgegengesetzten Enden des elektrolytischen Ofens kommunizierenden Kanalsystems, in welchem die Zersetzung des Alkalimetalles der Legierung stattfindet, und von gewissen Zusatzeinrichtungen, im wesentlichen mit der Einrichtung des Haupt-Patentes überein. Wie in diesem ist der elektrolytische Ofen wiederum mit 1, seine Wände mit 2, der Herd, auf welchem letztere ruhen, mit 3 bezeichnet.

Der Hauptdeckel des Ofens trägt die Bezeichnung 4; er ist mit Oeffnungen 5 zur Aufnahme der Anoden 6 versehen, welche letzteren von Deckeln 7 eng umschlossen sind, welche den frei gebliebenen Teil der Oeffnungen 5 überdecken. In dem Mauerwerk 8 des Ofens ist oberhalb des Deckels 4 eine Vertiefung 9 hergestellt, in welcher sich eine dicke Lage Salz 10 befindet.

Unter dem Herd 3 des Ofens 1 befindet sich nahe einer der Seitenwände des letzteren eine Rinne 11, welche mit dem Ofeninneren in Verbindung steht. Zwecksmässig wird die Rinne 11 mit dem Herd 3 aus einem Stück gegossen. Die Rinne 11 reicht bis zum unteren Teil eines Gefasses 12, welches leztere gleichfalls ein Teil des Gussstuckes sein kann, aus welchem die Rinne 11 und der Herd 3 bestehen.

Ein abnehmbarer Deckel 14 schliesst oben das Gefäss 12 ab; die erwähnte Vertiefung 9 im Mauerwerk des Ofens reicht bis zu diesem Deckel herab. Eine Röhre 15 führt vom unteren Ende des Gefässes 12 aus dem Ofenmauerwerk heraus und ist mit irgend einem Mechanismus versehen, durch welchen man den Ausfluss des Inhaltes des Gefässes 12 kontrollieren kann. In dem bezeichneten Fall ist eine Kappe 16 zu dem Zweck angewendet. Die Röhre 15 kann das negative Polende des Ofens sein.

Der Herd 3 besitzt einen Auslaufer 43, welcher den Boden des Gefässes 12 bildet. Wie die Zeichnung erkennen lässt, liegt der Boden des Gefässes 12 tiefer als der Boden des Ofens 1. Eine Rinne 13 verbindet die unteren Teile des Ofens 1 und des Gefässes 12.

Unter dem Gefäss 12 ist eine Vertiefung 44. in welche die Rinne 11 mündet, die, wie erwähnt, an ihrem anderen Ende mit dem Ofen 1 in Verbindung steht. Wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, liegt die Vertiefung niedriger als die Rinne 11.

Vom oberen Teil des Gefasses 12 ragt eine Röhre 20 seitlich heraus; diese ist zweckmässig beinahe horizontal, mit einer leichten Neigung nach dem äusseren Ende.

Die Röhre 20 schliesst sich mit Vorteil an eine Oeffnung 30 in der aufrechten Wand des Gefässes 12 an; die Oeffnung 30 wird von einer schrägen Durchbohrung der Gefässwand gebildet, deren innere Mündung tiefer liegt als die äussere. Aetzalkalien, welche sich in dem Gefäss 12 ansammeln, sollen durch die Röhre 20 abgeführt werden, während ein Entweichen des Wasserstoffes durch die schräge Durchbohrung 30 verhindert ist. Der Wasserstoff steigt in den oberen Teil des Gefässes 12 und wird durch eine Röhre 45 abgeführt.

Eine abnehmbare Kappe 41 ist auf das aussere Ende der Röhre 20 aufgesetzt und gestattet, die Röhre zu öffnen und Hindernisse oder Verstopfungen zu beseitigen. Eine Zweigröhre 40 ragt von der Röhre 20 in die Trommel 42.

37 bezeichnet eine röhrenförmige Leitung oder ein Rohrstück, welches an beiden Enden offen und senkrecht innerhalb des Gefässes 12 und der Vertiefung 44 angeordnet ist, und zwar in einer solchen Höhenlage, dass es weder in Berührung mit dem Boden der Vertiefung 44 noch mit dem Deckel des Gefasses 12 ist.

In Fig. 84 ist das Rohrstück 37 mit einer Umfangsrippe versehen, welche auf dem Boden des Gefässes 12 ruht.

38 bezeichnet einen Zirkulationsmechanismus, welcher zweckmässig aus einer Schraube besteht, die im unteren Teil des Rohrstückes 37 angeordnet ist. Diese Schraube ist auf einer Welle 46 befestigt, die mit einem Stirnlager 47 versehen ist, mit welchem sie auf dem oberen Ende einer Röhre 48 läuft. Die Röhre 48 ist in den Deckel 14 des Gefasses 12 geschraubt.

Die den Zirkulationsmechanismus tragende Welle 46 kann durch eine beliebige Kraft in Umdrehung versetzt werden, doch ist darauf zu achten, dass die Richtung der Drehbewegung der Welle 46 eine solche ist, dass der Zirkulationsmechanismus in dem Rohrstück 37 eine Zirkulation nach oben verursacht.

49, 50 bezeichnen Dampfröhren, welche mit Regelungshähnen 18 versehen sind, abwärts durch den Deckel 14 des Gefässes 12 gehen und dann seitlich in das Rohrstück 37 münden, und zwar ungefähr in der Mitte zwischen dessen beiden Enden.

Die Dampfröhre 49 mündet, wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, in einer ungefähr horizontalen Richtung in das Rohrstück 37, so dass der Dampf, welcher dieser

entströmt, entweder gar keinen oder doch nur einen unbedeutenden Einfluss auf die Erzeugung der Zirkulation in Rohrstück 37 ausüben kann. Die Dampfröhre 50 dagegen mündet in das Rohrstück 37 in einer nach oben geneigten Richtung, so dass der Dampf, welcher dieser entströmt, dazu beitragen wird, in dem Rohrstück 37 eine Zirkulation nach oben zu befördern. Doch könnte von dieser Beförderung der Zirkulation durch die lebendige Kraft des Dampfes auch Abstand genommen werden, vorausgesetzt, dass die Förderwirkung des Zirkulationsmechanismus 38 genügend stark ist.

Um den Betrieb einzuleiten, kann geschmolzenes Blei durch eine der Anodenöffnungen 5 im Ofendeckel 4 eingeführt werden, und zwar in einer Menge, welche genügend ist, die Rinne 11 zu füllen und den Herd 3 zu bedecken. Eine der Anoden 6 muss natürlich zu diesem Zweck zeitweilig entfernt werden. Gleich danach kann das zur Anwendung kommende Salz, z. B. Chlornatrium, in geschmolzenem Zustand eingegeben werden. Dann wird die zeitweilig entfernte Anode wieder eingesetzt und der volle elektrische Strom hindurchgeschickt. Durch den elektrischen Strom wird das Salz zersetzt, das entstehende Leichtmetall legiert sich mit dem als Kathode dienenden flüssigen Schwermetall und wird durch die Rinne 11 fortgeführt und von der Zirkulationsvorrichtung 38 durch die Röhre 37 hindurchgetrieben. Das sich bildende Gas (Chlor) entweicht durch die Gasleitungen 34 und 35. Unter der Einwirkung des aus den Röhren 49 und 50 ausströmenden Dampfes wird ein Teil des in der Legierung befindlichen Alkalimetalls in Aetzalkalien umgewandelt. Demzufolge fliessen durch das Rohrstück 37 Aetznatron, leichtmetallarme Legierung und Wasserstoff in das Gefäss 12, in welchem eine Scheidung stattfindet. Leichtmetallarme Legierung oder Blei geht durch die Rinnen 13 zurück in den Hauptofen, um dort wiederum als Kathode zu dienen und Natrium aufzunehmen.

Wasserstoff geht vom oberen Teil des Gefasses 12 durch die Röhre 45 in eine Röhre 22, die ihn in eine Kammer 51 leitet, in welche auch eine Luftröhre 24 in einer Düse ausmündet. Zur Regelung der Luftzufuhr durch die Röhre 24 dient ein Ventil 52.

Das Wasserstoffluftgemisch verbrennt in einem Nebenofen 25, in welchem das Salz, das im Hauptofen zersetzt werden soll, durch eine Oeffnung 53, die durch einen beweglichen Deckel 33 abgeschlossen werden kann, eingegeben wird.

Eine Menge Salz wird fortwährend in dem Kasten 28 über dem Nebenofen bewahrt. Wenn erwünscht, kann irgend eine event. automatische Salzzuführungsvorrichtung an Stelle der Oeffnung 53 und deren Deckel 33 oder in Verbindung mit diesen angewendet werden. Verbrennungsprodukte können vom Ofen durch eine Röhre 54 entweichen.

Nachdem das Verfahren in vollem Gange ist, kann geschmolzenes Salz aus dem Nebenofen 25 durch eine Rinne 55 in den unteren Teil des Hauptofens 1 eingeführt werden.

Der Inhalt der Vertiefung 44 kann zu irgend einer beliebigen Zeit durch Röhre 15 entfernt werden.

Der Inhalt des Ofens 1 muss in flüssig geschmolzenem Zustand erhalten werden. Die hierzu erforderliche Hitze wird zweckmässig durch eine passende Intensität des elektrischen Stromes erzeugt, wodurch die Anwendung einer grösseren elektromotorischen Kraft notwendig wird, als der der blossen Zersetzung des geschmolzenen Salzes entspricht.

Das nachstehend erörterte Verfahren bezieht sich auf die Gewinnung von Aetzalkalien und Halogengasen durch Behandlung von auf elektrolytischen Wege hergestellten Alkalimetalllegierungen mit Dampf und bezweckt, die zur Durchführung des Prozesses von aussen hinzuzuführende Wärmeenergie durch Benutzung der Wärmekraft des bei dem Verfahren gebildeten Wasserstoffes nach Möglichkeit herabzusetzen. Um die Warmeenergie des Prozesses unter Benutzung der Heizkraft des Wasserstoffes nach Möglichkeit zusammenzuhalten, wird die Verbrennung des bei der Durchführung des Prozesses frei werdenden Wasserstoffes in einem neben dem elektrolytischen Zersetzungsbehälter für das Kochsalz angeordneten Nebenschmelzofen, welcher mit dem Zersetzungsbehälter kommuniziert, in unmittelbarer Berührung mit dem für die Elektrolyse bestimmten Salz vorgenommen.

Bei dieser Einrichtung wird die Wärmekraft des Wasserstoffes sofort an Ort und Stelle ausgenutzt und wieder in den elektrolytischen Zersetzungsbehalter, in welchem das durch Elektrolyse zu zersetzende Salz ohnehin im geschmolzenen Zustand erhalten werden muss, übergeführt.

Eine dem Verfahren entsprechende Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkalien und Halogengasen ist die in den Figuren 80 bis 82 dargestellte und in ihrem Wesen bereits beschriebene. Die Einrichtung entspricht, abgesehen von der Anordnung des

Nebenofens zum Schmelzen des Salzes durch eine Wasserstoffflamme, völlig der beschriebenen.

Die Alkalimetalllegierung wird in dem elektrolytischen Ofen erzeugt, dessen Seitenwände 2 auf einem Boden 3 ruhen und der nach oben durch einen Hauptdeckel 4 mit Durchbrechungen 5 für den Durchtritt der Anoden 6 versehen ist, welche letzteren von Nebendeckeln 7 behufs völligen Abschlusses der Oeffnungen 5 umgeben sind.

Die Oxydation des Alkalimetalles der Legierung erfolgt in dem Kanal 11, der in das Gefäss 12 mündet, aus welchem die Kanäle 13 nach dem elektrolytischen Ofen zurückführen. Dampf wird durch eine Röhre 17 mit Regulierventil 18 eingeleitet. Die Scheidung des Aetzalkalis von der alkalimetallarmen Legierung erfolgt in dem Gefäss 12, dessen abnehmbarer Deckel 14 auf der Unterseite eine Vertiefung 19 besitzt, von welcher eine Röhre 20 nach einem Behälter 21 führt. Die Röhre 20 dient zur Ableitung des während des Prozesses gebildeten Aetzalkalis und Wasserstoffes.

Vom oberen Teile des Gefässes 21 geht eine Röhre 22 nach dem Brenner 23, welcher auch mit einer Luftröhre 24 in Verbindung steht, ungefähr in der Art eines Knallgasgebläses, und welche im vorliegenden Falle dazu dient, eine kleine Saugung herzustellen, um dem Brenner Wasserstoff zuzuführen. Ein Hahn kontrolliert den Brenner. Der Brenner 23 ist einem kleinen Nebenschmelzraum 25 zugeordnet, welcher im Mauerwerk des Ofens ausgespart ist und welcher mit dem Ofen 1 durch einen Kanal 26 in Verbindung steht. Der Kanal 26 ist zweckmässig so geneigt, dass das Ende, welches mit dem Hauptofen in Verbindung steht, immer vom Inhalt des lezteren bedeckt ist. Das geschmolzene Salz im Nebenofen wird gewöhnlich das gleiche Niveau haben, wie der Inhalt des Hauptofens 1, da bei jedem Steigen des Niveaus im Nebenofen ein Zufluss in dem Hauptofen 1 stattfindet. Eine Röhre 27, vom oberen Teile des Nebenofens ausgehend, führt die Verbrennungsgase ab.

Das Salz, welches im Ofen zersetzt werden soll, wird von einem Behälter 28 durch eine Schraube 29 in eine Röhre 30 gebracht, welche nach dem Schmelzofen 25 führt, und kann dann gleichmässig im geschmolzenen Zustand dem elektrolytischen Ofen zugeführt werden. Eine Riemscheibe 31 auf der Welle der Schraube 29 wird durch einen Riemen 32 in Bewegung versetzt, welcher letztere seinerseits durch einen beliebigen Motor angetrieben wird. Ein Stöpsel 33, welcher in ein Loch im Deckel 4 passt und mit einer Handhabe versehen ist, die über die Salzlage 10 hinausragt, kann benutzt werden, um Salz unmittelbar in den Hauptofen einfliessen zu lassen; dadurch ist eine unabhängige Salzzuführung ermöglicht.

Von dem oberen Teile des Ofeninnern 1 führt ein Kanal 34 durch das Mauerwerk; dieser steht mit einer Röhre 35 in Verbindung und dient zum Ableiten des bei der elektrolytischen Zersetzung sich bildenden Halogengases.

Die im elektrolytischen Ofen gebildete Alkalimetalllegierung wird in dem Kanal 11 durch den in diesen eingeleiteten Dampf zersetzt. Im Gefäss 12 scheidet sich das gebildete Aetzalkali von der leichtmetallarmen Legierung und fliesst zusammen mit dem freigewordenen Wasserstoff durch die Röhre 20 nach dem Behälter 21 ab, während die alkalimetallarme Legierung durch die Kanäle 13 nach dem elektrolytischen Ofen zurückfliesst.

Der Wasserstoff strömt aus dem Behälter 21 durch das Rohr 22 ab, um in dem Nebenofen 25 verbrannt zu werden und zur Schmelzung des zur Speisung des Hauptofens erforderlichen Salzes zu dienen.

GEWINNUNG VON FERROSILICIUM MITTELST ELEKTRIZITÄT.

Von *Gustave Gin*, Ingenieur-Elektrometallurge in Paris.

Rolle des Siliciums bei Bessemerprocess.

Die Gewinnung des schmiedbaren Eisens nach dem Bessemerverfahren beruht bekanntlich auf der Oxydation der im geschmolzenen Roheisen enthaltenen diversen fremden Bestandteile mittels Luft, welche durch das Roheisen hindurchgeblasen wird. Unter der Einwirkung der Luft wird zunächst das Silicium oxydiert, dann succesive das Mangan, Eisen und Kohlenstoff, endlich der Phosphor, den man vermittelst Aetzkalk oder basischer Stoffe, die als Futter verwendet

oder als Zuschlag in das Bad eingetragen werden, abscheidet.

Die Oxydation des Siliciums giebt Kieselerde, die sich mit den Eisen- und Manganoxyden zu einem schmelzbaren Silikat oder Schlacke vereinigt. Die erste Wirkung des Siliciums (zu der in gleicher Weise das Mangan beiträgt) besteht also darin, dass es das gebildete Eisenoxyd hindert, in Lösung zu bleiben und ein technisch nicht verwendbares Eisen zu geben. Aber die wichtigste Bedeutung hat das Silicium für den Bessemerprozess durch die grosse Wärmemenge, welche bei seiner Oxydation frei wird und, ohne Hilfe anderen Brennmaterials, hinreicht, das Metallbad flüssig zu erhalten. 1 % Silicium im Roheisen entwickelt bei seiner Verbrennung 7830 Kalorien, welche insgesamt in dem Bade bleiben und imstande sind, die Temperatur desselben um 300° zu erhöhen, während durch die Oxydation von 1 % Kohlenstoff nur 2473 Calorien entwickelt werden, die grösstenteils, ohne die Temperatur des Bades in merkbarer Weise zu ändern, mit der gasförmigen Verbrennungsproduktion entweichen.

Aus diesem Grunde eignet sich das weisse Roheisen, welches den Kohlenstoff gänzlich in gebundenem Zustande enthält, schlecht für den Bessemerprozess, man macht es dazu geeignet, indem man es mit Ferrosilicium vermengt.

Bedeutung des Siliciums beim Gusseisen.

Im Jahre 1885 hat Turner, als er wachsende Mengen Silicium zu wenig gekohltem Gusseisen hinzuthat, gefunden, dass bei gleichen Verhältnismengen von Kohlenstoff das Silicium dem Gusseisen in Dosis von 1 % die grösste rückwirkende Festigkeit und in der Dosis von 2 % die grösste Zugfestigkeit verleiht.

Unter Anwendung der Beobachtungen von Turner ist es Wood & Stad gelungen, graues Gusseisen durch direkte Umwandlung aus weissem Roheisen vermittelst passender Zusätze von Silicium herzustellen.

In Frankreich hatte zuerst Gautier den Gedanken, dass Ferrosilicium mit dem gewöhnlichen weissen Roheisen durch direkte Verschmelzung im Kupolofen zu vereinigen.

Verwendung des Siliciums für Stahl.

Man hat lange geglaubt, dass das Silicium den Stahl brüchig macht, aber man hat seither erkannt, dass diese Vergrösserung der Sprödigkeit nur eintritt, wenn Kohlenstoff dabei im Uebermass vorhanden ist.

Unter bestimmten Bedingungen verleiht es im Gegenteil eine vermehrte Festigkeit und grössere Härte und man benutzt gegenwärtig das Ferrosilicium zur Herstellung gewisser Stahlsorten, die im Flammofen oder in der Bessemerbirne erhalten werden.

Betrachtung der in der industriellen Eisenlegierung enthaltenen Siliciumverbindungen.

Je reicher ein Ferrosilicium an Silicium ist, um so kräftiger und vollkommener ist seine Wirkung, und dieser Umstand erklärt, dass man seit Beginn der elektrischen Herstellung des Ferrosiliciums sich bemüht hat, Legierungen mit einem so hohen Gehalt wie möglich herzustellen.

Diese Notwendigkeit, siliciumreiche Legierungen zu fabrizieren, hat uns veranlasst, nicht nur die Konstitution dieser Zusammensetzungen, sondern auch die gewerblichen Mittel ihrer Herstellung zu studieren. Die Ergebnisse unserer Beobachtungen und ziemlich lange erstreckten Fabrikationsversuche haben wir in der nachstehenden Abhandlung zusammengestellt mit dem einzigen Zwecke, die Entwickelung eines interessanten Zweiges der elektrometallurgischen Industrie zu fördern.

Siliciumverbindungen des Eisens.

Die folgende Tabelle enthält als Silicide des Eisens, deren Vorkommen möglich erscheint.

		% Silicium	% Eisen
Fe = Si ⁄ Fe | Fe	$Fe_3 Si$	14,286	85,714
Fe = Si = Fe	$Fe_2 Si$	20	80
⁄ Fe ＼ Si = Si | | Fe — Fe	$Fe_3 Si_2$	25	75
⁄ Fe ＼ Si = Si ＼ Fe ⁄	$Fe_2 Si_2$	33,333	66,667
⁄ Fe ＼ Si = Si	$Fe Si_2$	50	50

1. $Fe_3 Si$. — dieses Silicid ist nicht studiert worden, und sein Vorkommen ist nicht gewiss. Es scheint gleichzeitig mit dem Silicid $Fe_2 Si$ in dem 10 proc. Ferrosilicium vorhanden zu sein, das im Hochofen gebildet wird.

2. $Fe_2 Si$. — Dieses Silicid ist von Hahn im amorphen und von Moissan[1]) im krystallierten Zustande dargestellt worden.

Moissan hat es im elektrischen Ofen durch direkte Einwirkung von krystallisiertem Silicium auf Eisen und Eisenoxyd erhalten.

Physikalische Eigenschaften. Das Silicid $Fe_2 Si$ krystallisiert in glänzenden Prismen, welche Metallglanz haben und deren Farbe eine gewisse Aehnlichkeit mit der des Silbers hat; es ist leichter schmelzbar als Eisen.

Chemische Eigenschaften. Es wird nicht von Schwefelsäure und Salpetersäure, in fein zerriebenem Zustande von Chlorwasserstoffsäure langsam angegriffen. Königswasser löst es ein wenig schneller unter Bildung von Silicium, Fluorwasserstoffsäure greift es energisch an.

Bei lebhafter Rotglut wird es von einem Chlorwasserstoff- oder Chlorstrom angegriffen.

Bei Gegenwart einer konzentrierten und kochenden Lauge von Aetznatron bildet sich Natriumsilikat und Eisenoxyd, welches in der Flüssigkeit suspendiert bleibt.

Lebeau[2]) hat dieses Silicid in gezackten Krystallen isoliert, indem er eine Mischung von einem Teil Eisen und zwei Teilen technischen Kupfersilicids mit 10% Silicium in einem Tiegel von ausgefüttertem Porzellan innerhalb eines Doulton'schen Tiegels in einem Windofen behandelte. Erhitzt man mehrere Stunden lang bei einer erhöhten Temperatur, so erhält man einen geschmolzenen Bodensatz, aus dem man die Silicidkrystalle durch Auflösung des überschüssigen Kupfers und Eisens mittels 10 procentiger Salpetersäure erhält.

Das Silicid $Fe_2 Si$ ist von Carnot und Gontal aus dem im Hochofen gebildeten Ferrosilicium isoliert worden.

Lebeau hat es ebenfalls in den Proben von Ferrosilicium gefunden, das Korda, Chef der elektrischen Abteilung der Compagnie de Fives-Lille, im elektrischen Ofen hergestellt hat.

3. $Fe_3 Si_2$. — Dieses Silicid, welches 25% Silicium enthält, ist von Valton 1871 im Laboratorium der Fabrik zu Terrenoire dargestellt worden, indem er im Tiegel eine Mischung von gepulvertem Quarz, Gusseisen-Feilspänen und Holzkohle zusammenschmolz.

Es ist darauf auch von Chalmot[3]) aufmerksam gemacht worden bei den Ferrosiliciumsorten, die von der Willson Aluminium-Compagnie in der Fabrik von Holcomb Rock fabriziert worden sind.

Ich selbst habe es 1899 in ziemlich beträchtlicher Menge darstellen können und fabriziere es laufend in der Fabrik zu Meran (Oesterreich-Tirol).

Es tritt in Gestalt von tetraedrischen Krystallen auf, deren Kanten zu grossen Seitenflächen abgestumpft sind, von der Weisse eines etwas grauen Silbers, ist wenig zerbrechlich und ritzt Glas; sein spezifisches Gewicht ist ca. 6,7.

Es wird von den Säuren, ausser von Fluorwasserstoffsäure nicht angegriffen; Chlor und Chlorwasserstoffsäure greifen es bei lebhafter Rotglut an. Bei der Temperatur, in der sich Calciumcarbid bildet, dissociiert es sich, indem es $Fe_2 Si$ und Silicium, das sich verflüchtigt, ergiebt.

4. $Fe_2 Si_2$ — dieses Silicid ist in krystallisiertem Zustande von Frémy erhalten, als er bei Rotglut die Reduktion von Chlorsilicium durch Eisen vornahm.

Das Silicid tritt auf in Gestalt von tetraedrischen Krystallen mit der weissen Farbe eines gelblichen Silbers. Es ist in den Säuren mit Ausnahme von Chlorwasserstoffsäure unlöslich und wird von geschmolzenen Kalium angegriffen.

5. $Fe Si_2$ — Dieses Silicid ist das reichste, welches erhalten worden ist; es enthält 50% Silicium. Es ist zuerst von Hahn[1]) dargestellt worden.

Auch von Chalmot ist darauf aufmerksam gemacht worden. Ich habe es in krystallisiertem Zustande zu Beginn des Jahres 1900 dargestellt, indessen bisher noch nicht Zeit gehabt, es vollständig zu studieren. Aber ich habe bereits festgestellt, dass es sich nur bei einer verhältnismässig niedrigen Temperatur herstellen lässt. Bei der Temperatur des Caliumcarbidofens dissociiert es sich und verliert durch Verflüchtigung 3/4 seines Siliciumgehaltes, wobei das Silicid $Fe_2 Si$ zurückbleibt. Aus diesem Grunde hat auch Moissan sein Vorkommen nicht feststellen können. Auch Lebeau hat es nicht durch Einwirkung von Eisen auf Kupfersilicid darstellen können, weil sich dabei ein mit der Bildung von $Fe_2 Si$ unvereinbares chemisches Gleichgewicht ergiebt. Wenn man nämlich das Silicid $Fe Si_2$ in Kupfer schmelzen lässt, zersetzt sich das siliciumreiche $Fe Si_2$, wobei sich $Fe_2 Si$ bildet und das freigewordene Silicium sich mit dem Kupfer vereinigt.

[1]) Comptes rendus 1895.
[2]) Comptes rendus. 1900.
[3]) Moniteur Quesneville. 1899.

[1]) Ann. d. Chem. u. Phys. CXXIX.

Um zu resumieren, so ist das Vorkommen des Silicids Fe_3Si nicht einwandsfrei nachgewiesen, man kennt bestimmt nur die Verbindungen Fe_2Si, Fe_3Si, Fe_2Si_3, $FeSi_2$. Vielleicht wird man auch durch eine genauere Untersuchung noch dazu kommen, aus dieser Aufstellung das Silicid Fe_2Si_3 fortzulassen, welches möglicherweise nur die isomorphe Zusammensetzung

$$2\,Fe_2Si + Fe_2Si_3 = 2\,Fe_3Si_2$$

ist.

Obgleich die Eigenschaften der einzelnen Silicide des Eisens wenig verschieden sind, kann man sie allgemein durch die folgenden Ergebnisse charakterisieren.

Bei hoher Temperatur ist das Moissansche Silicid Fe_2Si am beständigsten; die übrigen Ferrosilicium-Verbindungen dissociieren sich bei einer erhöhten Temperatur, und zwar ist, je beträchtlicher der Gehalt an Silicium ist, hierzu um so geringere Temperaturerhöhung erforderlich.

Das spezifische Gewicht nimmt mit dem Gehalt an Silicium ab.

Die Härte des 10 procentigen Ferrosiliciums ist geringer als 5, die von Fe_2Si nahezu 6, die von Fe_3Si_2 gleich 7.

Der Schmelzpunkt erhöht sich mit dem Gehalt an Silicium. Nach Osmond ist die Schmelztemperatur des 10 procentigen Ferrosiliciums 1130°. Das 50 procentige Silicid schmilzt nicht bei einer Temperatur unter 1400°.

Die niederen Silicide sind magnetisch; ihre magnetische Empfindlichkeit nimmt ab, wenn ihr Gehalt an Silicium wächst; sie ist sehr schwach für Fe_2Si_3 und für $FeSi_2$ gleich Null. Für die weniger siliciumreichen Zusammensetzungen ist die Proportionalität hinreichend, um annähernd den Gehalt eines pulverisierten Ferrosiliciums durch einfache Untersuchung mit einem Magnet schätzen zu können.

Dieses Verfahren zur schnellen Bestimmung des Mengenverhältnisses ist von Laforest, Chemiker im Laboratorium der Meraner Fabrik, ersonnen worden.

Er hat festgestellt, dass ein bestimmter Magnet von einem 15 procentigen Ferrosilicium 75 g, von einer anderen 25 procentigen Legierung nur 10 g hebt. Bei 30% hebt der Magnet nichts mehr.

Es genügt daher einen Magnet zu tarieren, indem man seine Tragkraft für Legierungen von bekannter Zusammensetzung bestimmt, um für die in einer Fabrik zu bewirkenden Klassierungen ein schnelles und hinreichend genaues Untersuchungsmittel zur Verfügung zu haben.

Technische Herstellung des Ferrosiliciums.

Die Fabrikation des Ferrosiliciums in der Fabrik zu Meran ist unter der geschickten Leitung Rancon's begonnen worden, indem man zunächst soweit als möglich die Zustände der Fabrikation im Hochofen herstellte.

In den steiermärkischen Hochöfen verwendet man folgende Mischung:

Zerkleinertes Eisen	1000 kg
Quarz	410 »
Coaks	940 »

Für die elektrische Herstellung haben wir folgende Verhältnismengen benutzt:

Zerkleinertes Eisen	1000 kg
Quarz	410 »
Coaks	398 »

Die Rohstoffe zeigten folgende Zusammensetzung.

1. Zerkleinertes Eisen:	
Fe	71,90%
Flüchtige Stoffe (Wasser, Fett, Teer etc.)	4,80%
Sauerstoff und quantitativ nicht bestimmte Bestandteile	23,30%
2. Quarz	
SiO_2	91,30%
Verschiedenes	8,70%
3. Coaks	
Gesamter Kohlenstoff	63,90%
Feuchtigkeit	19,65%
Asche	16,45%

Die Inbetriebsetzung des Ofens ist sehr leicht gewesen und der normale Betrieb nach ungefähr einer halben Stunde erreicht worden.

Die Energiedichte im normalen Betriebe war 70 Watt auf 1 qcm.

Das Giessen fand normal 15 Stunden lang statt und die Produktion von Ferrosilicium betrug 776 kg, was eine Ausbeute von 1240 kg für den Ofen innerhalb 24 Stunden oder 200 g für eine Kilowattstunde bedeutet.

Die Ausbeute an Silicium betrug 80%.

Analyse des Ferrosiliciums.

Silicium	21,45%
Eisen	77,50%
Quantitativ nicht bestimmt	1,05%

Der Gestehungspreis setzte sich wie folgt zusammen:

Gestehungspreis für 1 t Ferrosilicium.

Elektrische Energie	31 fr.
Löhne	15 »

Rohstoffe	a) Zerkleinertes Eisen	36	fr.
	b) Quarz	9	»
	c) Coaks	29	»
	d) Elektroden	24	»
Unterhaltung und Reparaturen		13	»
Abschreibungen		20	»
Diverse Unkosten		23	»
	Insgesamt	200	fr.

Nach diesen ersten Fabrikationsversuchen haben wir Ferrosiliciumsorten von höherem Gehalt leicht erhalten, indem wir progressiv das Mengenverhältnis des Quarzes vergrösserten und in umgekehrtem Sinne die Stromdichte änderten. Unter den besten zu dem vorhandenen Material passenden Arbeitsbedingungen hat die Ausbeute an Silicium 83% erreicht und der Gestehungspreis hat sich nicht erhöht trotz der Vergrösserung des Siliciumgehalts.

Unter diesen Umständen bietet die Fabrikation der siliciumreichen Legierungen grösseren Nutzen als die der Legierungen mit mittlerem Gehalt, denn der Verkaufspreis wächst mit dem Procentsatz des Siliciums.

In Oesterreich beträgt der Grundpreis für das 10 procentige Ferrosilicium 200 Kronen, die höheren Procente werden nach einem Tarif bezahlt, der mit dem höheren Gehalt wächst.

In Frankreich, wo die Hochöfen eine bestimmte Menge von 10 procentigem Ferrosilicium erzeugen, wie die siliciumärmeren Legierungen ein wenig wohlfeiler bezahlt, aber dafür ist der Preis der siliciumreichen Legierungen, welche man von England bezieht, höher.

Man kann rechnen:

10 procentiges Forrosilicium kostet 180 fr.
25 » » » 300 »,

so dass zwischen 10 und 25% jedes hinzukommende Procent sich auf 8 fr. stellt; über 25% wird es mit 10 bis 12 fr. bezahlt.

Direkte Herstellung mit Hilfe der kieselhaltigen Eisenerze.

In Meran haben wir die Fabrikation mit zerkleinertem Eisen unternommen, um an Energie und dem für die Reduktion der Erze erforderlichen Coaks zu sparen.

In Wirklichkeit ist diese Ersparnis ziemlich illusorisch, und wenn die elektrische Energie nicht zu teuer ist und man arme Erze zur Hand hat, kommt es auf dasselbe hinaus, direkt mit den Erzen zu arbeiten.

Ich habe diese Herstellungsweise in einer anderen Fabrik, welche Erze von fast gar keinem metallurgischen Wert zur Verfügung hatte, eingerichtet.

Die Rohmaterialien zeigten folgende Zusammensetzung:

a) Erz:	
Eisenoxyd	59,2%
Manganoxydul	2,1%
Silicium	24,6%
Gebundenes und hygroskopisches Wasser	14,7%
Diverse	9,4%
b) Quarzsand:	
Silicium	93,7%
Diverse	2,1%
Feuchtigkeit	4,2%
c) Coaks:	
Kohlenstoff	78,9%
Asche	11,3%
Feuchtigkeit	9,8%.

Man behandelte eine Mischung, die aus nachfolgenden Mengenverhältnissen hergestellt war:

Eisenerz	1800 kg
Quarzsand	420 kg
Coaks	720 kg.

Die vorstehenden Gewichte entsprechen der Herstellung von 1 t Ferrosilicium und können durch die folgende Formel ausgedrückt werden:

$$13580\ SiO_2 + 6660\ Fe_2O_3 + 47200\ C.$$

Das hergestellte Produkt enthielt per Tonne:

$$10920\ Si + 12200\ Fe.$$

Die Ausbeute betrug daher für das Silicium 80% und für das Eisen 91,7%; das Mangan wurde beinahe gänzlich verflüchtigt.

Berechnung der aufgewendeten Energie.

Wir wollen die Wärmemengen, welche sowohl für die Vorwärmung und Schmelzung der Rohstoffe, wie für die Vertreibung der Feuchtigkeit und die chemischen Reaktionen verbraucht werden, berechnen, indem wir annehmen, dass diese sich bei einer Betriebstemperatur von 2000° vollziehen.

Der Vorgang wird durch folgende Gleichung bezeichnet:

$$13580\ SiO_2 + 6660\ Fe_2O_3 + 47140\ C + 19000\ H_2O + \text{Diverse}$$
$$= \underbrace{10920\ Si + 12230\ Fe}_{\text{Ferrosilicium}} + \underbrace{2660\ Si + 1090\ Fe + 19000\ H_2O + 47140\ CO}_{\text{Verflüchtigte Stoffe.}} + \text{Diverse}$$

Zur grösseren Bequemlichkeit für die Rechnungen wollen wir annehmen, dass die unter der Bezeichnung »Diverse« enthaltenen Stoffe, deren Gesamtgewicht ca. 259 kg be-

trägt, durch 4300 Siliciummoleküle repräsentiert werden. Diese Voraussetzung kann das Endresultat nicht wesentlich abändern und gestattet uns folgende Aufstellung der verbrauchten Calorien zu machen.

Vorwärmung von 17 880 SiO_2 . . .	17 880·0,01 135·2000 =	405 876 Cal.
» » 6660 Fe_2O_3 . . .	6660·0,0257 ·2000 =	342 324 »
» » 47 140 C	47 140·0,005 ·2000 =	471 400 »
Schmelzungswärme		x »
Verflüchtigungswärme		y »
Reduzierungswärme für 13 580 SiO_2	13 580·179,6 =	2 438 968 »
» » 6660 Fe_2O_3	6660·195,6 =	1 302 696 »
Verdampfungswärme » 19000 H_2O	19000· 10,9 =	200 800 »
	Insgesamt . . .	5 162 064 Cal.
Hiervon sind abzuziehen:		
Bildungswärme von 47 140 CO	47 140· 29,4 =	1 385 916 »
» » Si_2Fe_2		z »
Gesamtbetrag der verbrauchten Wärme	$Q = (x + y - z) +$	3 776 148 Cal.

Um zu einer ersten Annäherung zu gelangen und, weil wir die Grössen x, y, z nicht kennen, wollen wir Q gleich 4000000 Cal. setzen.

Diese Wärmemenge entspricht 4632 Kilowattstunden. Die technische Herstellung hat nun thatsächlich 6200 Kilowattstunden erfordert. Also ergiebt sich daraus, wenn man die vorstehende Schatzung als genugend angenähert betrachtet, dass die technische Leistung des Ofens gleich ist $\frac{4632}{6200} = 75\,\%$; dies ist ein annehmbarer Wirkungsgrad, wenn auch zugegeben ist, dass er noch verbesserungsfähig ist.

Wir werden nachher sehen, dass die direkte Herstellung mit Hilfe von Erzen ebenso wie die Fabrikation aus Eisenstücken zu einem zu hohen Gestehungspreise führen, den man durch die Verwendung der metallurgischen Schlacken als Rohstoffe für Eisenlegierungen, auf welche ich gekommen bin, verringern kann.

Herstellung des Ferrosiliciums mit metallurgischen Schlacken.

Die Schlackenabfälle bei der Eisengewinnung enthalten neben einer gewissen Gewichtsmenge Eisen fast die gesamte Menge der Elemente, welche mehr oxydierbar sind als Eisen, und namentlich Silicium, Titan, Erdalkalimetalle, sowie Mangan, welche bereits vorher vorhanden waren oder während der Gewinnung eingeführt wurden.

Wenn man diese Elemente regeneriert, kann man daher mit Nebenprodukten, deren Wert gegenwärtig Null ist, Legierungen wiederherstellen, die für einen neuen Affinierungsprozess dienen können.

Uebrigens muss man berücksichtigen, dass das Eisen und Mangan, welches in der Schlacke enthalten ist, sich in dem Zustande der untersten Oxydationsstufe befinden, ihre Reduktion also weniger Kohle und Energieaufwand erfordert als diejenige der Erze, in welchen sich diese Metalle in höher oxydiertem Zustande befinden.

Ueberdies spart man noch die Calorien, die für die Verdampfung des gebundenen oder hygroskopischen Wassers der Erze erforderlich sind, da Wasser in dem auf feurigem Wege erhaltenen Schlacken nicht vorhanden sein kann. Endlich — und dies ist ein Punkt von besonderer Wichtigkeit — enthalten die saueren Schlacken der Bessemer- oder Martinöfen wenig oder keinen Phosphor, und dieser Umstand gestattet die Herstellung von Eisenlegierungen, welche selbst nur ganz unbedeutende Mengen davon enthalten und daher für die metallurgischen Operationen hervorragend geeignet sind.

Wenn man die früheren Verwendungen der metallurgischen Schlacken prüft, findet man, dass sie überhaupt nur für die Eisenfabrikation benutzt worden sind. So hat man die aus den früheren Verhüttungen stammenden Schlacken im Frischherd wieder verwenden können; man benutzt auch phosphorhaltige Schlacken aus dem Puddelofen mit Vorteil im Thomasverfahren.

Allgemein kann man bemerken, dass diese Wiederverwendung der Schlacken im Hochofen nur nach einem vorgängigen Rösten, wobei das Eisen möglichst hoch oxydiert und das Silicium freigemacht wird, statthaben darf. Denn die Verbindung der Metalloxyde mit dem Silicium macht sie unempfindlich für die Wirkung der reduzierenden Gase, und ihr Gebrauch ist, wie eben gesagt, erst möglich, nachdem durch Seigern und Höheroxydieren eine Trennung erfolgt ist, die ein wirkliches Eisenerz wiederher-

stellt, das man absondert, um es in die Fabrikation wieder hineinzunehmen.

Eisenlegierungen mit den Hilfsmitteln der gewöhnlichen Metallurgie mittels Schlacken direkt herzustellen, ist nicht gelungen; das Haupthindernis besteht, wie eben bemerkt, in der Schwierigkeit, die Metalle allein durch die Einwirkung der reduzierenden Gase des Hochofens zu sondern. Dagegen ist die Reduktion der Schlacken mittels des elektrischen Ofens sehr leicht auszuführen und beseitigt den angegebenen Nachteil.

Die neue Ausnutzung dieser Nebenprodukte hat daher ein technisch wichtiges Ergebnis, welches sich wie folgt, resumieren lässt:

1. Benutzung eines Abfallproduktes von keinem Werte für die Herstellung eines Fabrikationsproduktes von bedeutendem Werte.
2. Bemerkenswerte Ersparnis an den Kosten für Energie und reduzierender Kohle infolge des geringeren Oxydationsgrades der Metalle, welche in der gleichen Zeit wie das Silicium reduziert werden.
3. Möglichkeit, fast phosphorfreie Eisenlegierungen herzustellen, was einen sehr grossen Fortschritt gegenüber den früheren Verfahren bedeutet.

Diese letzte Frage hat eine sehr grosse Bedeutung in kommerzieller Hinsicht. Denn die Abnehmer bestimmen als höchste Grenzwerte für den Phosphorgehalt 0,15 beim Ferrosilicium und 0,075 beim Silicospiegel. Es ist aber eine bekannte Thatsache, dass in den Fabriken, welche gegenwärtig diese Eisenlegierungen im elektrischen Ofen herstellen, gewisse Lieferungen zu Reklamationen und Streitigkeiten Anlass gegeben haben, welche sich jedenfalls in Zukunft erneuern werden, denn die Anforderungen der Metallurgie werden gewiss mit der Zahl der Produzenten sich steigern.

Die Herstellung des Ferrosiliciums und des Silicospiegels mittels metallurgischer Schlacke ist mir zuerst gelungen, und ich habe sie patentieren lassen. Meine ausgedehntesten Versuche haben sich mit den sauren Endschlacken des Martinofens beschäftigt.

Herstellung mittels Martin-Schlacken.

Folgende Ergebnisse sind bei der erstmaligen Fabrikation erzielt worden.

Die benutzten Schlacken stammten aus einem Ofen, der Schmiedeeisen mit 0,13 % Kohlenstoff lieferte, und hatten nachstehende Zusammensetzung:

SiO_2	50,42 %
Al_2O_3	2,26 %
FeO	34,10 %
CaO, MgO und Diverses	3,30 %

Diese Schlacke hatte also pro Tonne folgende Zusammensetzung:

$$8200\ SiO_2 + 220\ Al_2O_3 + 6100\ FeO + 1800\ MnO + 600\ CaO,$$

(wobei angenommen ist, dass Stoffe der letzten Rubrik ausschliesslich aus Kalk bestehen).

Die zur Herstellung von 1 t Ferrosilicium erforderliche Mischung war zusammengesetzt aus:

Martin-Schlacken	1680 kg
Koks mit 80 % Kohlenstoff	600 kg

Die ersten Abstiche ergaben Ferrosilicium mit 23,8 % Silicium, später nahm der Gehalt allmählich zu. Die Durchschnittsanalyse der gesamten, vor dem Verpacken in Fässer zerstossenen und vermengten Produktion war:

Silicium	29,64 %
Eisen	53,70 %
Mangan	13,18 %
Kohlenstoff	0,52 %
Diverses und nicht Bestimmtes	2,96 %
Insgesamt	100,00 %

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel

$$10600\ Si + 9600\ Fe + 2400\ Mn$$

d. h. sie enthält etwas weniger Silicium, als nach der Formel

$$mFeSi + nMnSi$$

enthalten sein musste.

Die prozentuellen Ausbeuten der einzelnen Elemente sind folgende:

$$Si = \frac{10600}{1,68 \cdot 8200} = 77\ \%$$

$$Fe = \frac{9600}{1,68 \cdot 6100} = 93.7\ \%$$

$$Mn = \frac{2400}{1,68 \cdot 1800} = 80\ \%$$

Die Ausbeute an Silicium ist zu gering. Dies erklärt sich durch den Umstand, dass die Stromdichte zu gross war und dass es unmöglich war sie sofort zu verringern. Wir waren daher gezwungen, mit einem etwas zu heissen Bade zu arbeiten.

Trotz des Verlustes durch Verdampfung hat die Produktion in 110 Stunden kontinuierlichen Betriebes mit durchschnittlich

6950 Ampère und 29,1 Volt 4090 kg Ferrosilicium betragen, was einem Verbrauch von 5380 Kilowattstunden pro Tonne entspricht.

Die Verwendung der Martin-Schlacken hat hiernach schon bei diesen ersten Versuchen eine Ersparnis von 12 % der bei der Herstellung mittels Sumpferzen verbrauchten Energie gebracht. Andererseits hat sich der Verbrauch an Koks um 120 kg pro Tonne vermindert, sodass demgemäss die thatsächliche Ersparnis 14 Fr. pro Tonne erreichte, wobei der Unterschied des Gestehungspreises der Rohstoffe nicht mitberücksichtigt ist.

Die späteren Ergebnisse sind befriedigender gewesen, und die insgesamt erzielte Ersparnis sowohl an Energie als an den Rohstoffen und Koks belauft sich gegenwärtig höher als 30 Fr. pro Tonne.

Berechnung des Energieverbrauchs.

Nach den neuesten Fabrikationsergebnissen und unter Berücksichtigung der Verunreinigungen des Koks, welche ich dem Erz zugeschrieben annehme, kann die thermische Gleichung wie folgt geschrieben werden:

$$13700\ SiO_2 + 10200\ FeO + 3000\ MnO + 400\ Al_2O_3 + 1000\ CaO + 40600\ C$$
$$= \underbrace{10700\ Si + 9600\ Fe + 2500\ Mn}_{\text{Eisenlegierung}} + \underbrace{3000\ Si + 600\ Fe + 500\ Mn + 40600\ CO}_{\text{Verflüchtigte Stoffe}} + \text{Residuum}$$

Der Warenverbrauch setzt sich, wie vorher gezeigt, zusammen aus:

Vorwärmung von 13700 SiO_2	$13700 \cdot 0{,}01135 \cdot 2000 =$	310990	Cal.
» » 10200 FeO	$10200 \cdot 0{,}0107 \cdot 2000 =$	218280	»
» » 3000 MnO	$3000 \cdot 0{,}0112 \cdot 2000 =$	67200	»
» » 400 Al_2O_3	$400 \cdot 0{,}0186 \cdot 2000 =$	14880	»
» » 1000 CaO	$1000 \cdot 0{,}012 \cdot 2000 =$	24000	»
» » 40600	$40600 \cdot 0{,}05 \cdot 2000 =$	406000	»
Schmelzungswarme		x	»
Verflüchtigungswärme		y	»
Reduktion von 10200 SiO_3Fe	$10200 \cdot 254{,}6 =$	2596920	»
» » 3000 SiO_3Mn	$3000 \cdot 275{,}9 =$	827700	»
» » 500 SiO_2	$500 \cdot 179{,}6 =$	89800	»
	Insgesamt	$(x + y) + 4555770$	Cal.
Abzuziehen:			
Bildung von 40600 CO	$40600 \cdot 29{,}4 =$	1193640	»
» » $Si_2Fe_2 + Si_2Mn_2$		z	»
	Gesamtwärmeverbrauch	$Q = (x + y - z) + 3362130$	Cal.

Wir können mit derselben Annäherung wie bei der Berechnung für die Morasterze $Q = 3500000$ Cal. annehmen, was ungefähr 4000 Kilowattstunden pro Tonne bedeutet. Da man es erreicht hat, mit einem thatsächlichen Verbrauch von 5120 Kilowattstunden zu arbeiten, so ergiebt sich, dass der Nutzeffekt der Oefen 78 % erreicht, und dass er noch verbessert werden kann.

Krystallisiertes Silicium.

Dr. Scheid giebt in einem Ende 1899 genommenen Patent einen Fabrikationsprozess für Silicium an zufolge der Reaktion

$$SiO_2 + 2\ C = Si + 2\ CO.$$

Wenn man den elektrischen Strom in einem Ofen mit Widerstandserhitzung auf die Mischung von Kieselerde in passendem Gewichtsverhaltnis einwirken lässt, soll man Silicium in beträchtlicher Menge erhalten. Dr. Scheid schlägt auch die Ersetzung der Kohle durch Carborundum vor:

$$2\ SiC + SiO_2 = 3\ Si + 2\ CO.$$

Er giebt ebenfalls die Reaktion von Carborundum auf das Natriumpolysilikat $Si_3O_7Na_2$ an:

$$4\ SiC + Si_3O_7Na_2 = Na_2SiO_3 + 4\ CO + 6\ Si.$$

Ich habe mit Hilfe der angegebenen Mittel krystallisiertes Silicium herstellen können, aber die Ausbeuten sind ärmer gewesen, als die thermische Gleichung angiebt.

Bei dem mehrfachsauren Natriumsalz bilden sich weisse Dämpfe von sublimiertem Natriumoxyd, welche die Schleimhäute der Nase sowie die Atmungsorgane heftig angreifen und die Umgebung der Oefen unbewohnbar machen.

Ich schreibe den Mangel der festgestellten Ausbeuten der Verflüchtigung des Siliciums zu oder, was dasselbe besagen will, dem Umstande, dass die Energiedichte zu beträchtlich war.

Wenn man eine geringere Stromdichte anwendet, bleibt das Silicium in der flüssigen Masse kleben, und seine Herausnahme ist sehr schwierig.

Ich habe erheblich günstigere Ergebnisse erzielt, indem ich einen Wechselstrom auf eine Mischung von Kieselerde, Kohle und Fluorcalcium in passenden Gewichtsverhältnissen einwirken liess.

Schluss.

Die elektrische Herstellung der Eisensilicide, der Silicospiegel und selbst des crystallisierten Siliciums ist, wie sich aus vorstehendem ergiebt, technisch durchführbar geworden, und es erscheint gewiss, dass dieser Zweig der elektrometallurgischen Industrie sich mit grosser Schnelligkeit entwickeln wird. Denn er wird die zahlreichen und gewaltigen hydroelektrischen Werke mit Vorteil benutzen können, welche für die Zwecke der Calciumcarbidfabrikation eingerichtet worden sind und von denen die Mehrzahl infolge der Krise, in welcher sich diese Industrie befindet, gegenwärtig ausser Betrieb ist.

Die französische Metallurgie bezog bisher das für ihren Verbrauch erforderliche Ferrosilicium und den Silicospiegel aus dem Auslande; sie wird für die Folge diese Legierungen in Frankreich herstellen können, wobei sie den doppelten Vorteil hat, sowohl Transportkosten zu sparen, als die Abgabe von 37 Fr., mit der diese Fabrikate durch den französischen Zoll belegt sind. R.

ELEKTRISCHER OFEN.

Von *Ch. Keller.*

Der hier beschriebene Ofen ist ein elektrischer Ofen, bei dem die in bekannter Weise mit Kühlkanälen versehenen Elektroden einen Teil der muldenförmigen Ofensohle bilden. Von den bekannten Oefen unterscheidet er sich dadurch, dass einerseits die

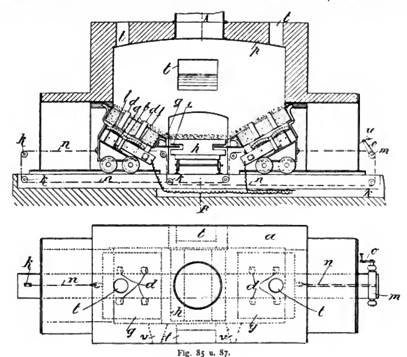


Fig. 85 u. 87.

durch den mittleren wagerechten Sohlenteil von einander getrennten, schräg ansteigenden

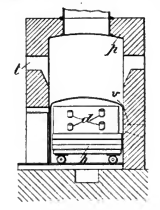


Fig. 86.

Elektroden zwecks Regelung der Spannung und Herausnahme des Schmelzgutes seitlich verschoben werden können, und dass andererseits die Elektroden aus kleinen Kohlenblöcken bestehen, die behufs leichten Ersatzes schadhaft gewordener Teile und besserer Abnahme des erstarrten Schmelzgutes von der Ofensohle auf mit der Stromzuleitung bezw. Stromableitung fest verbundene Kohlenblöcke lose aufgesetzt sind. Der Zwischenraum zwischen den Elektroden ist in bekannter Weise mit zerkleinerter Kohle ausgefüllt. Bei Herausnahme der erstarrten Masse aus dem Ofen können sich daher die Kohlenelektroden leicht von den sie tragenden Kohlenblöcken loslösen.

Die Anordnung ist auf der beistehenden Zeichnung beispielsweise dargestellt, und zwar zeigen:

Fig. 85 den Ofen im senkrechten Schnitt,
Fig. 86 einen Querschnitt desselben nach Linie *A-B* der Fig. 85,
Fig. 87 einen Grundriss zu Fig. 85,
Fig. 88 eine der wagerecht beweglichen Elektroden im senkrechten Schnitt und
Fig. 89 einen Grundriss derselben.

Der Ofen besteht wie üblich aus einem

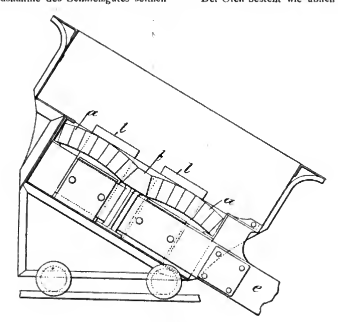


Fig. 88.

Ofenraum von feuerfestem Mauerwerk *p*, in welchem zwei auf Schienen und Rollen gelagerte und gegen einander bewegliche, geneigte Elektroden angeordnet sind, die in Verbindung mit einem mittleren wagerechten Sohlenteil *h* eine muldenförmige Ofensohle

bilden. Jede der beiden Elektroden wird von einem mit Rädern versehenen Kasten getragen, der durch die feuerfesten Wölbungen *a* in zwei Räume geteilt wird.

In dem unteren Raume, der durch einen kalten Luftstrom gekühlt werden kann, sind vier mit den Stromzuleitungs- bezw. Stromableitungsstreifen *e* (Fig. 88 und 89) fest verbundene Kohlenblöcke *l* angeordnet, die durch die Wölbungen *a* hindurch und in den oberen Raum des Kastens hineinragen. Auf diesen Kohlenblöcken *l* ruhen lose die Teilelektroden *d* (Fig. 85 bis 87), deren Zwischenraum in bekannter Weise mit zerkleinerter Kohle ausgefüllt ist.

In den mittleren Sohlenteil *h*, der durch auf Schienen laufende Räder senkrecht zur Bewegungsrichtung der Elektroden verschoben werden kann, sind zu beiden Seiten Einschnitte *i* angebracht, in welche die an den Elektroden angebrachten Metallplatten *g* eingreifen, damit das zu behandelnde Schmelzgut nicht auf den Boden des Ofens fällt, wenn die Elektroden von dem Sohlenteil *h* entfernt werden.

Die Elektrodenwagen sind durch Kabel oder Ketten *n* verbunden, die über Führungsrollen *k* laufen, von denen die eine auf einer mit Handkurbel *o* ausgerüsteten Welle festgekeilt ist. Um die Adhäsion zwischen

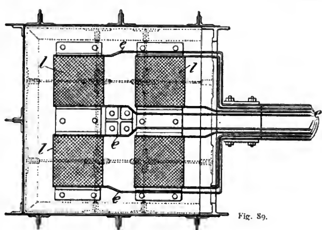


Fig. 89.

Kabel und Führungsrolle zu vergrössern, kann man letztere zweckmässig zu einer Trommel *m* ausbilden, um welche das Kabel zwei- oder dreimal herumgewunden wird.

Der durch die Metallstreifen *e* fliessende Strom geht durch die feststehenden Kohlenblöcke *l* und gelangt von dort durch die kleinen Kohlenblöcke *d* zu der Beschickung. Ist letztere im kalten Zustande nicht leitend, so werden die Elektroden, wie auch der dazwischen befindliche Sohlenteil *h*, in bekannter Weise mit Kohle oder anderem leitenden Stoff bedeckt.

Der unvollkommene Kontakt zwischen den kleinen Kohlenblöcken *d* und den feststehenden Kohlenklötzen *l* veranlasst nur am Anfang die Bildung von kleinen Flammbögen an den Berührungsstellen, denn sehr bald fliesst das geschmolzene Gut bis zu diesen und stellt einen besseren Kontakt her, ohne dass jedoch die kleinen Elektroden mit den unteren Kohlenklötzen fest verbunden werden.

Das Schmelzgut wird in den Ofen durch die Oeffnungen *t* eingeführt und durch die Oeffnungen *v* abgeführt.

Die Regelung der Stromspannung erfolgt durch die gleichzeitige Verschiebung beider Elektroden infolge der Drehung der Kurbel *o*. Wird die letztere in der Richtung des Pfeiles *u* gedreht, so werden die beiden Elektroden gleichzeitig von einander entfernt, wodurch die Spannung vergrössert wird. Erfolgt die Bewegung in der entgegengesetzten Richtung, so wird der Abstand der Elektroden von einander geringer und dadurch die Spannung verkleinert.

Da sich die kleinen Kohlenblöcke *d* gut von den Kohlenklötzen *l* trennen lassen, so können sie, wenn sie abgenutzt sind, oder wenn sie zusammen mit der erstarrten Masse aus dem Ofen entfernt werden sollen, leicht durch neue ersetzt werden.

Der Ofen ist patentiert, und es lauten für ihn die Patentansprüche:

1. Elektrischer Ofen, bei welchem die beiden mit Kühlkanälen versehenen Elektroden einen Teil der muldenförmigen Ofensohle bilden, dadurch gekennzeichnet, dass die durch den mittleren wagerechten Sohlenteil von einander getrennten, schräg ansteigenden Elektroden behufs Regulierung der Spannung oder Herausnahme des Schmelzgutes seitlich verschoben werden können.

2. Ausführungsform des elektrischen Ofens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass behufs besserer Abnahme des erstarrten Schmelzgutes von den Elektroden auf mit der Stromzuleitung bezw. Stromableitung fest verbundene Kohlenblöcke (*l*) Teilelektroden (*d*) aus Kohle lose aufgesetzt sind, und der Zwischenraum zwischen diesen in bekannter Weise mit zerkleinerter Kohle ausgefüllt ist, so dass, wenn die geschmolzene Masse erstarrt aus dem Ofen entfernt wird, die Teilelektroden (*d*) sich von den Kohlenblöcken (*l*) leicht loslösen können.

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy*. (Fortsetzung.)

Um die Resultate von Professor von Oettingen deutlicher zu veranschaulichen, habe ich sie in Fig. 90 ebenso wie die meinigen in Fig. 43 (s. diese Zeitschr. Heft 5 S. 106) graphisch

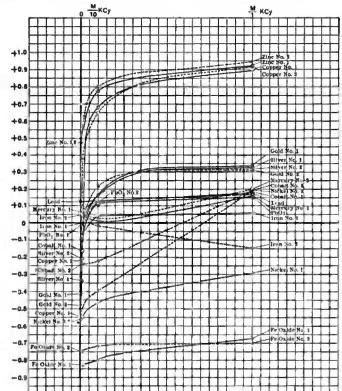


Fig. 90. EMK von Metallen in Cyanid-Lösungen. $x = M$; $y = \pi = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

dargestellt. x bedeutet die molekulare Konzentration $\frac{M}{1}, \frac{M}{10}, \frac{M}{100}, \frac{M}{1000}$; auf der y-Achse ist das Potential in Volt aufgetragen. Die Bezeichnung »Zink 1« bedeutet, dass dies der erste mit Zink erhaltene Wert, und »Zink 2« der Endwert war.

Bisweilen ist der erste Wert höher als der zweite, zuweilen auch umgekehrt; doch sind die Resultate nicht durchweg übereinstimmend.

Die ersten Kurven eines jeden Metalles, ausser Quecksilber, folgen angenähert dem logarithmischen Gesetz (bei der Annahme, dass die Anzahl der metallischen Ionen umgekehrt proportional ist der Konzentration des Kaliumcyanids). Wahrscheinlich werden die Kurven die X-Achse in verschiedenen Punkten schneiden, und gewöhnlich nicht bei einer Molekular-Konzentration von M = 1, wenn es nicht zufällig vorkommen würde, dass D für M = 1

$$\frac{P}{1} = 1 \text{ ist.}$$

Die zweiten Kurven von Zink, Kupfer, Gold und Silber folgen angenähert demselben

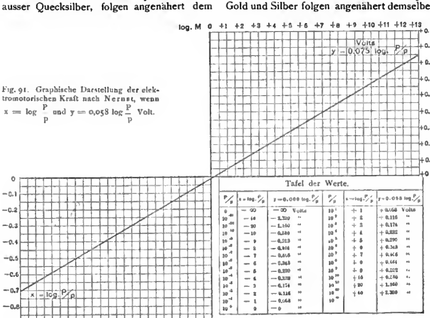


Fig. 91. Graphische Darstellung der elektromotorischen Kraft nach Nernst, wenn $x = \log \frac{P}{p}$ und $y = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

Tafel der Werte.

P/p	x = log. P/p	y = 0,058 log. P/p	P/p	x = log. P/p	y = 0,058 log. P/p
0	− ∞	− ∞ Volts	10^{1}	+ 1	+ 0,058 Volts
10^{-40}	− 40	− 2,320 "	10^{2}	+ 2	+ 0,116 "
10^{-20}	− 20	− 1,160 "	10^{3}	+ 3	+ 0,174 "
10^{-10}	− 10	− 0,580 "	10^{4}	+ 4	+ 0,232 "
10^{-9}	− 9	− 0,522 "	10^{5}	+ 5	+ 0,290 "
10^{-8}	− 8	− 0,464 "	10^{6}	+ 6	+ 0,348 "
10^{-7}	− 7	− 0,406 "	10^{7}	+ 7	+ 0,406 "
10^{-6}	− 6	− 0,348 "	10^{8}	+ 8	+ 0,464 "
10^{-5}	− 5	− 0,290 "	10^{9}	+ 9	+ 0,522 "
10^{-4}	− 4	− 0,232 "	10^{10}	+ 10	+ 0,580 "
10^{-3}	− 3	− 0,174 "	10^{20}	+ 20	+ 1,160 "
10^{-2}	− 2	− 0,116 "	10^{40}	+ 40	+ 2,320 "
10^{-1}	− 1	− 0,058 "	10^{∞}		
10^{0}	0	− 0 "			

Gesetz. Jedoch weichen die zweiten Kurven von Quecksilber, Kobalt, Nickel und Eisen bedeutend von demselben ab. Möglicherweise hängen diese Abweichungen, wie schon erklärt, von Polarisationswirkungen ab. Die Unregelmässigkeiten werden noch deutlicher markiert als bei der Deflektions-Methode. Bei dieser Methode ist, vorausgesetzt, dass ein genügend grosser Widerstand angewandt wird, die erste Deflektion die grösste und wird als die der Wahrheit am nächsten kommende abgelesen. Die Deflektion fällt alsdann allmählich (oft ganz rapid, wenn an der Oberfläche der Elektrode Gasbildung auftritt); die elektromotorische Kraft jedoch wird niemals grösser, wenn der Strom nicht zuerst einen Gas- oder unlöslichen Cyanidüberzug bildet, der den Strom unterbricht, dadurch dass entwedereine entgegenwirkende EMK auftritt oder der Kontakt durch den Widerstand verhindert oder vermindert wird. In diesem Falle ruft das Schütteln der Lösung oder der Elektrode, eine Vermehrung der EMK hervor, indem der Ueberzug teilweise vernichtet wird; wenn aber die metallische Oberfläche frei wird, erhebt sich die EMK selten wieder zu seinem ersten Werte.

Neue Methode der graphischen Darstellung der Resultate. Die bisher angewandte Methode, die Resultate graphisch darzustellen, zeigt sehr genau die Annäherung der Kurve an die logarithmische Kurve, hat

aber den Nachteil, dass nur drei oder vier Werte des Zehntelverhältnisses gezeichnet werden können. Wenn dagegen, statt wie bisher $x = \frac{P}{p}$, $x = \log \frac{P}{p}$ gesetzt und die Kurve $y = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt gezeichnet wird, so wird die Kurve eine gerade Linie, welche durch den Anfangspunkt des Koordinatensystems geht. Für $x = 0$ ist auch $y = 0$.

Die Kurve ist in Fig. 91 dargestellt, für Werte von $x = \log \frac{P}{p}$ von $+ 13$ bis $- 12$, welche Werte Spannungen von $+ 0{,}755$ bis

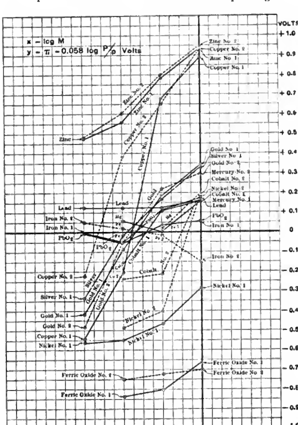


Fig. 92. EMK von Metallen in Cyanid-Lösungen nach v. Oettingen.

0,696 ergeben, und die Tabelle zeigt Werte von $x = \log \frac{P}{p} =$ minus unendlich bis 40. Sie zeigt, welche ungeheure Veränderung des Wertes $\frac{P}{p}$ notwendig ist, um eine sehr mässige Aenderung in der Spannung hervorzurufen; z. B. um eine Aenderung von 2.32 Volt zu erzeugen, ist eine Aenderung im Verhältnis $\frac{P}{p} = 10^{40}$ notwendig.

Bei unsern Versuchen kennen wir natürlich nicht den Wert von $\frac{P}{p}$, aber wir können ihn als erste Annäherung als umgekehrt proportional der molekularen Konzentration $M \times 10^{n}$ annehmen.

Auf der x-Achse wird der Logarithmus

der molekularen Konzentration in Potenzen von 10 aufgezeichnet; also: $x = \log X = \log 10^{\pm n}$. Auf der y-Achse werden die EMK in Volt aufgetragen. Zum Vergleich ist die theoretische Formel von Nernst ebenfalls gegeben.

Wenn wir die Resultate von Professor v. Oettingen zeichnen, wie in Fig. 92, werden sie sofort verständlicher. Wir sehen sofort, dass alle Kurven nicht gerade Linien bleiben. Das Zink verläuft sehr nahe der theoretischen geraden Linie. Das Kupfer verläuft zuerst gut, fällt aber bald wahrscheinlich infolge der zunehmenden Trennungen ganz rapid. Gold und Silber nähern sich ebenfalls sehr stark; der Rest weicht aber sehr bedeutend ab.

Vergleich zwischen der Deflektions- und Null-Methode. Seitdem die Ergebnisse von Prof. von Oettingen veröffentlicht waren, hielt ich es für das beste, sowohl die Nullmethode wie die Deflektionsmethode zu versuchen und die mit ihnen erhaltenen Resultate mit einander zu vergleichen. Ich habe mich also entschieden, die Resultate auf dieselbe Art darzustellen, wie in Fig. 91, da diese uns in den Stand setzt, die Resultate über einen grösseren Verdünnungsgrad hinaus zu vergleichen, als es bei der früheren Methode der Tabellenaufzeichnung der Fall war.

Nach der vorhergehenden Beschreibung und Erörterung der verschiedenen, bei dieser Untersuchung angewandten Methoden wird der Leser imstande sein, mit Verständnis den in den folgenden Tabellen angegebenen Resultaten zu folgen.

III. Ergebnisse der Versuche.

Die folgenden Tabellen geben für mehrere untersuchte Metalle meine eigenen Resultate, welche ich zu verschiedenen Zeiten und durch verschiedene Methoden erhalten habe, als auch die Resultate von Prof. von Oettingen. In jedem Falle wurde jede Be-

Tabelle III.

Elekromagnetische Kraft des Zinks (gewöhnliches Blech, poliert) in KCy.

Kurve	a	b	e	d	e	f	g
Notizbuch B. 1. Seite	67	176	177	186	193	**Veröffentlicht**	**Veröffentlicht**
Datum	19. 10. 96.	30. 8. 99.	30. 8. 99.	4. 9. 99.	8. 9. 99	Febr. 99.	Febr. 99.
Methode	Deflekt. [1]	Null [2]	Deflekt. [2]	Deflekt [3]	Deflekt.	Null	Null
Widerstand in Ohm	100000	—	100000	100000	200000	—	—
Temperatur	22° C.	19° C.	19° C.	19° C.	198 C.	25° C.	25° C.
Beobachter	Christy	Christy	Christy	Christy	Christy	Von Oettingen	Von Oettingen
EMK (N. E. = — 0,560)	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
Konzentration KCy $\frac{M}{1}$	—	+ 0,946	—	+ 0,906	+ 0,914 [4]	+ 0,924	+ 0,940
$\frac{M}{10}$	+ 0,770	+ 0,861	—	+ 0,815	+ 0,836 [4]	+ 0,780	+ 0,800
$\frac{M}{100}$	+ 0,585	+ 0,772	—	+ 0,730	+ 0,735 [4]	+ 0,560	+ 0,604
$\frac{M}{1000}$	+ 0,385	+ 0,415	+ 0,386	+ 0,300	+ 0,371 [5]	+ 0,480	+ 0,480
$\frac{M}{10000}$	—	+ 0,385 (?)	+ 0,326	+ 0,270	+ 0,332	—	—
$\frac{M}{100000}$	—	+ 0,355	+ 0,320	+ 0,270 (?)	+ 0.332 (?)	—	—
$\frac{M}{1000000}$	—	+ 0,383 (?)	+ 0,312	+ 0,282 (?)	+ 0,332 (?)	—	—
$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	+ 0,041 (?)	+ 0,372 (?)	+ 0,256 (?)	+ 0,240 (?) + 0,350 (?)	+ 0,293 (?)	—	—

[1]) Für sämtliche Experimente wurde derselbe, jedesmal polierte Zinkstreifen verwandt. Untersucht von starken zu schwachen Lösungen.

[2]) Neuer, jedesmal polierter Zinkstreifen.

[3]) Ein und derselbe Streifen, jedesmal poliert. Von schwachen zu starken Lösungen untersucht.

[4]) Entstehen von feinen Bläschen auf dem Zink, wodurch Spannungsabnahme. Durch Schütteln entweichen die Bläschen, und die Spannung wird höher.

[5]) Darunter keine für das blosse Auge sichtbaren Glasbläschen; jedoch Spannungserniedrigung, durch Schütteln Erhöhung der Spannung.

obachtung ohne Rücksicht auf das letzte Resultat ihrer Reduktion gemacht. Jedoch sind die späteren Ablesungen zuverlässiger als die früheren. Die Tabellen geben die Ablesungen reduziert von den thatsächlichen Beobachtungen ohne versuchte Korrektur an; wenn jedoch irgend eine Anomalie die Beobachtung ungewiss machte, ist dies durch ein Fragezeichen (?) angedeutet. Dies war besonders der Fall bei den Ablesungen für destilliertes Wasser (M dividiert durch ∞), welche namentlich für leicht oxydierbare Metalle, wie Zink und Eisen, sehr ungenau waren. Es ist auch möglich, dass das Bestreben des Kupfers, Cupri- ebenso wie Cuprocyanid zu bilden, teilweise die nicht übereinstimmenden Resultate erklären kann, wie z. B. bei den von Prof. v. Oettingen in einer $\frac{M}{100}$ KCy-Lösung erhaltenen Resultaten: Er sagt in einer, diesen Fall betreffenden Fussnote: »Beim Schütteln steigt das Potential plötzlich von — 0,212 bis + 0,380«.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Elektrochemische Beziehungen zwischen den allotropischen Modifikationen der Metalle, im besonderen des Silbers. Berthelot (L'Electrochimie. 1901. 6, 78)

Das Studium der allotropischen Modifikationen des Silbers hat Berthelot veranlasst, auch ihre elektrochemischen Beziehungen zu prüfen. Wenn man bedenkt, dass, wie sich aus dem Freiwerden merkbarer Wärmemengen ergiebt, eine bestimmte Arbeit zu leisten ist, um das Metall von dem einen in den anderen Zustand überzuführen, so kann man annehmen, dass es möglich ist, mit diesen Modifikationen einen elektrischen Strom herzustellen. Um sich hiervon zu überzeugen, hat Berthelot in bekannter Weise aus dem Metall in je zwei allotropischen Modifikationen Elektroden hergestellt, welche in eine Silbernitratlösung mit konstanter Temperatur getaucht wurden. Die Verbindung zwischen den Elektroden wurde durch Drähte von reinem Silber und ein sehr empfindliches d'Arsonval-Galvanometer hergestellt.

Zur Kontrolle hat Berthelot zunächst festgestellt, dass sowohl zwischen zwei Drähten von reinem Silber, als auch zwischen einem reinen Silberdraht und reinem Silber, das zu dünnen Blättchen ausgehämmert ist, absolut kein Strom entsteht. Alsdann wurde Silber in Blättchen (amorphes Silber) je in einem besonderen Gefäss kombiniert mit den von Berthelot aufgefundenen vier allotropischen Modifikationen des Metalls. Es sind: Silber, modifiziert durch die Einwirkung des Sauerstoffs bei 550°; Silber, welches durch Kupfer niedergeschlagen ist, nicht erhitzt; dasselbe erhitzt; krystallisiertes Silber.

In allen diesen Fällen entstand unmittelbar ein elektrischer Strom. Das in Blättchen ausgehämmerte Silber verhält sich übereinstimmend mit dem thermischen Zeichen der Transformationswärmen in allen Fällen positiv gegenüber den anderen Modifikationen. Denn Silber in Blättchen besitzt die stärkste Oxydationswärme. Also ergiebt sich durch die Kombination zweier allotropischen Modifikationen desselben Metalls ein kleines galvanisches Element.

Der so erhaltene Strom bleibt aber nicht konstant, sondern nach einem ziemlich energischen Stromstoss tritt in weniger als einer Minute eine schnelle Abnahme des Stromes bis zu einem beinahe festen Werte ein. Der Strom nimmt alsdann weit langsamer ab, und nach vier bis fünf Minuten stellt sich die Galvanometernadel wieder auf Null.

Es ergiebt sich daraus, dass die Oberfläche der beiden metallischen Probestücke gleichartig geworden zu sein scheint. Dies kann sowohl dadurch geschehen, dass sich auf einer der Elektroden eine Silberschicht niederschlägt, welche den gleichen Zustand hat wie die andere Elektrode, oder es kann auch durch die Wirkung des elektrischen Stromes eine oberflächliche Umformung der einen Elektrode stattfinden. Beide Erscheinungen haben zur Folge, dass der elektrische Strom aufhört. Es ist ja auch bekannt, dass der elektrische Strom je nach den Umständen den Niederschlag eines und desselben Metalls in verschiedenen Zuständen bewirkt, z. B. krystallisiert bezw. krystallinisch an der Oberfläche eines als Elektrode benutzten Metalls oder amorph in zusammenhängender und glänzender Schicht, worauf es z. B. bei industriellen Zwecken, wie Vergoldung, Versilberung, Vernickelung u. s. w., ankommt.

Die schnelle Abnahme des Potentials, welche bei diesen Versuchen beobachtet wurde, liess wenig Hoffnung, zu einer genauen Bestimmung der elektromotorischen Kraft zu gelangen, welche zwischen zwei aus verschiedenen Modifikationen des Silbers gebildeten Elektroden in Wirkung tritt. Berthelot hat einige Versuche gemacht,

die elektromotorische Kraft nach der Methode von Bouty zu messen, aber es ist ihm trotz der kurzen Dauer des Stromdurchganges bei diesem Verfahren nicht gelungen, genaue Werte zu finden.

Diese Schwierigkeit wird noch durch den besonderen Umstand vermehrt, dass unvermeidlich jeder allotropischen Modifikation des Silbers kleine Mengen amorphen Silbers beigemischt sind. Die Modifikation des Silbers in Blättchen, erhitzt in einer Sauerstoffatmosphäre von 550°, erfordert eine beträchtliche Zeit, und es ist nach der Erhitzung notwendig, eine sorgfältige Scheidung der einzelnen Silberblättchen vorzunehmen, die aber niemals vollkommen ist. Ebenso ist das krystallinische Silber, welches durch Kupfer niedergeschlagen wird, oder das krystallisierte, welches bei der eigentlichen Elektrolyse erhalten wird, stets mit einer gewissen Dosis Silber vermengt, welches zusammenhangsfähig ist und daher amorphen Zustand hat.

Wenn es geglückt ist, diese Mengen möglichst klein zu machen, so werden die kalorimetrischen Messungen davon nur in sehr schwachem Masse beeinflusst. Aber anders verhält es sich mit den elektromotorischen Kräften, welche, wie bereits hervorgehoben wurde, in besonderem Grade von dem Zustand abhängig sind, in welchem sich das an dem einen Pole aufgeloste Silber an dem anderen Pole niederschlägt. R.

Ein neues Akkumulatorensystem. (Die Elektrizitat 1901. 9, 208.)

Während alle Arten von elektrischen Akkumulatoren, welche bisher in Benutzung waren, auf dem Prinzip der galvanischen Flasche aufgebaut sind, in dem vertikal stehende Bleiplatten resp. Gitterplatten die chemische Zersetzung durch den elektrischen Strom vermitteln, hat die Akkumulatoren-Aktien-Gesellschaft in Olten (Schweiz) seit einiger Zeit ein System adoptiert, welches der Voltasäule ähnlich ist. Die Bleiplatten liegen hier nicht vertikal, sondern horizontal, und zwar in der Form von Tellern, welche durch Glasfüsse von einander isoliert sind, aber deren Hohe doch so eingerichtet ist, dass die Schwefelsäurefüllung jeden Tellers bis an den Boden des darüberstehenden heranreicht. Der elektrische Vorgang spielt sich nun anstatt wie bei den gewöhnlichen Akkumulatoren zwischen negativer und positiver Platte hier zwischen der oberen Fläche des einen und der unteren Fläche des anderen Tellers ab, während im übrigen alle Erfahrungen bezüglich aktiver Masse, welche die langjährige Akkumulatorentechnik gezeitigt hat, verwertet werden können. Der Vorteil dieser Ausführung soll hauptsächlich in erheblich verringertem Gewicht und ferner darin bestehen, dass der Akkumulator gegen Beschädigungen sehr unempfindlich ist, dass ein Kurzschluss durch abgefallene Masse nie eintreten kann und dass eine Verlötung der einzelnen Teile nicht erforderlich ist, weil ein und derselbe Teller an seiner unteren Fläche den einen und an seiner oberen Fläche den anderen Pol darstellt. Infolgedessen ist auch die Montierung eine sehr einfache und schnelle, und schon dieser Umstand dürfte thatsächlich die Möglichkeit von Betriebsstorungen erheblich einschränken, da eine völlige Neumontierung in leichtester Weise ausgeführt werden kann, was bekanntlich bei anderen Akkumulatorenbatterien überaus umständlich ist.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. — Chemische Fabriken vorm. Weiler-Ter Meer in Uerdingen a. Rh. — D. R. P. 116871.

Die aus den Nitroverbindungen zunächst erhaltenen Azokörper werden in stark saurer Lösung elektrolytisch reduziert, wobei die aus der Azophase entstehende Hydrazophase sofort in die entsprechenden Benzidine umgelagert wird.

Beispielsweise werden 10 Teile Nitrobenzol in 90 Teilen 70prozentigem Alkohol unter Zusatz von 2 Teilen Natriumhydroxyl und bei einer Temperatur von 60 bis 80° zur Azophase reduziert. Sodann lässt man 25 Teile konzentrierte Schwefelsäure zufliessen und reduziert gleichfalls bei 80° bis zur Beendigung des Versuches. Die Stromverhältnisse können innerhalb weiterer Grenzen schwanken. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Benzidinsulfat abfiltriert.

Herstellung von Sammlerplatten durch Pressen von nassem Bleischwamm. — Jacob Myers in Hoorn, Holland. — D. R. P. 116923.

Die aus völlig oxydfreiem Bleischwamm hergestellten Platten werden erst soweit zusammengepresst, dass ihr spezifisches Gewicht gleich 4 ist, sodann behufs Entfernung der noch in ihnen enthaltenen Feuchtigkeit in sauerstofffreier Atmosphäre getrocknet und schliesslich in dieser weiter zusammengepresst, bis die Platten das spezifische Gewicht 7,75 aufweisen. Hierauf werden die Platten mit einem Bleirahmen umgossen, der sich fest mit der Bleischwammplatte verbindet.

Verfahren zur Herstellung von den Gasabzug erleichternden, mit schmalen, eng aneinander liegenden Rippen versehenen Sammlerelektroden. — Kölner Akkumulatorenwerke Gottfried Hagen in Kalk bei Köln. — D. R. P. 116924.

Die schmalen, eng aneinander liegenden Rippen der Elektrodenplatte werden in einzelne Abschnitte dadurch geteilt, dass senkrecht oder schiefwinklig zu ihnen ein Schneidwerkzeug geführt wird, welches die Rippen durchschneidet. Zwischen zwei solchen Schnitten wird darauf ein weiterer Schnitt in entgegengesetzter Richtung geführt. Da die dünnen Rippen von dem Schneidwerkzeug eine Strecke mitgenommen werden, verlaufen die Rippen der fertig gestellten Platte zickzackförmig.

ALLGEMEINES.

Grosse Elektrizitäts-Werke in England. Anlässlich seines Besuches in Manchester legte der Lord Mayor von London den Grundstein der neuen Fabrik der British Westinghouse Electric & Manufacturing Company. Diese Fabrik, wenn vollendet, wird ungefähr 5000 Arbeiter beschäftigen und dürfte zu den bedeutendsten industriellen Unternehmungen in England gehören.

Es sind zu diesem Zwecke von der Gesellschaft 50 Hektar Land in der Nähe von Manchester angekauft worden, und ist dieses zur Zeit von einem Schienennetz von ca. 50 km Länge übersponnen, welches zur Beförderung der ungemein grossen Mengen von Baumaterial dient. Dieses umfässt unter anderem ca. 15000 Tonnen Stahl und 300000 Kubikmeter Holz. 3000 Arbeiter sind mit der Fertigstellung dieses Riesenbaues beschäftigt. Die Maschinenhalle ist von ungeheuren Dimensionen; ihre Länge beträgt 275 und ihre Breite 130 Meter.

Diese Werke sollen zur Herstellung der gut bekannten Westinghouse Krafterzeugungsmaschinen dienen, einschliesslich von Dynamo-Maschinen, Motoren und Gas-Maschinen.

Die Aluminiumproduktion der Welt seit 1889. Die nachstehende Uebersicht zeigt das rasche Anwachsen der Aluminiumproduktion seit dem Jahre 1889. Die Produktion der Vereinigten Staaten von Amerika beträgt ungefähr die Hälfte der Gesamterzeugung aller anderen Länder zusammen. Die Tabelle ist der Zeitschrift »The Chemical Trade« entnommen.

	V. St. v. Amerika	And. Länder
	Menge in Tonnen	
1889	21,6	70,9
1890	27,6	165,3
1891	58,2	233,4
1892	118,1	487,2
1893	154,4	716,0
1894	250,0	1240,9
1895	417,3	1418,2
1896	590,7	1659,7
1897	1814,4	3394,4
1898	235,87	4500,0
1899	2948,4	6000,0
1900	4000,0	7500,0

Die 1890er Angaben beruhen auf Schätzungen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Neuburger, Dr. A. Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1902. Mit einer Beilage. VI. Jahrgang. Berlin 1902. Verlag von M. Krayn. Preis M. 4.—

Der Kalender liegt nunmehr in sechster Auflage vollendet vor, und die stetig wachsende Beliebtheit desselben zeigt uns, dass die bei Herstellung seiner ersten Auflage massgebend gewesenen Grundsätze, an welchen bei allen folgenden Auflagen festgehalten wurde, die richtigen gewesen sind. So wurde auch bei der neuen Auflage von denselben nicht abgegangen, und es wurde angestrebt, ein sowohl im Laboratorium, wie im Betrieb brauchbares Werk herzustellen, welches auch den maschinellen, gesetzgeberischen und sonstigen Fragen, die an den Betriebschemiker herantreten, in ausgiebiger Weise Rechnung trägt. Wie in den Vorjahren, so wurden auch in diesem alle Tabellen sorgfältig revidiert und, soweit es nötig war, neueren Fortschritten der Wissenschaft und Technik angepasst. Viele Kapitel wurden ergänzt, vergrössert und vermehrt; insbesondere gilt dies vom Kapitel über Elemente und Accumulatoren, das ja ein Gebiet behandelt, auf welches die Fortschritte des Elektromobilismus hervorragend befruchtend gewirkt haben. Die Gliederung des umfangreichen Stoffes in die neun grossen Abschnitte: Elektrotechnik; Chemie; Elektrochemie; Mathematik; Physik; technische Mechanik und Maschinen; Brennmaterialien, Feuerung und Wärmeleitung; Gesetze und Verordnungen, Gemeinnütziges wurde beibehalten und jeder Abschnitt auf den aktuellsten Standpunkt fortgeführt. Möge sich auch die neue Auflage ebenso viele Freunde erwerben, wie die vorhergehenden!

Platner, Dr. Gustav. Die Mechanik der Atome. Berlin W. 1901. Verlag von M. Krayn. Preis M. 2,50.

Der den Lesern unserer Zeitschrift wohlbekannte Herr Verfasser hat in vorliegendem Werke den Versuch gemacht, die mechanische Wärmetheorie nach verschiedenen Richtungen hin auszubauen. Der leitende Gedanke des Werkes ist der, der bei der grossen Menge der Forscher und der divergierenden Indeengänge derselben auftretenden Zersplitterung in Theorieen und Hypothesen dadurch vorzubeugen, dass der Beweis erbracht wurde, dass sich sämtliche Prozesse der Chemie und Physik auf einheitliche Gesichtspunkte, nämlich auf die Mechanik der Atome und Moleküle bezw. des Aethers zurückführen lassen. Wenn irgend ein Bestreben verdienstvoll genannt werden muss, so ist es sicherlich das des Verfassers. Die unglaubliche Haarspalterei und das Suchen nach unnötigen Theorieen, welche unter vielen Forschern der Jetztzeit Platz gegriffen haben, haben nicht segensreich gewirkt. Es ist hier nicht der Ort, alle die unheilvollen Folgen dieser Verhältnisse aufzuzählen. Dass sich aber aus der Fülle der Theorieen und Thatsachen auf grosse Gesichtspunkte zurückkommen lässt, hat Verfasser in diesem Werke bewiesen. In dem Bestreben, die Möglichkeit dieser Konzentration auf Axiomeinheiten zu zeigen, konnte und wollte Verfasser kein vollständiges Werk schaffen, das jede einzelne Thatsache in den Kreis seiner Betrachtung zieht. Die Ausführungen, welche jedoch alle wichtigen Probleme behandeln, dürften sicherlich in hohem Masse das Interesse der Fachgenossen erregen.

Buchner, Georg. Die Metallfärbung und deren Ausführung, mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Metallfärbung. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. Berlin 1901. Verlag von M. Krayn. Preis elegant gebunden M. 7.—

Schon beim Erscheinen der ersten Auflage hat dieses Werk allseitigen Beifall gefunden, dessen Ursache wohl in erster Linie darin zu suchen ist, dass es im Gegensatze zu den zahlreichen, den Markt überschwemmenden sinn- und kritiklos zusammengestellten »Rezeptbüchern« ein Buch war, dessen Inhalt auf ernsten wissenschaftlichen Kenntnissen und Erfahrungen sich aufbaute und das nur solche Vorschriften gab, die sich in der Praxis bewährt haben. Die neue Auflage ist gegenüber der ersten bedeutend erweitert, die Füh-

lung mit der Praxis hat das Werk behalten und es sind aus demselben veraltete Angaben entfernt und durch neuere ersetzt worden, über die sichere praktische Erfahrungen vorlagen. Ausser einem allgemeinen Teil, der sich mit dem Färben der Metalle überhaupt, mit der Wahl der Färbung, den Vorbereitungen u. s. w. befasst, enthält das Buch eine ausführliche Darstellung aller bekannten Methoden der Metallfärbung, also der chemischen, galvanischen und mechanischen Metallfärbung, sowie das Färben der einzelnen Metalle. Auch in Bezug auf die Ausstattung hat das Werk gegenüber der ersten Auflage wesentliche Fortschritte gemacht, und es stellt jetzt einen stattlichen Band dar, in dem jeder, der auf dem Gebiete der Metallfärbung zu arbeiten hat, sicherlich genauesten Rat und Auskunft und eingehendste Belehrung finden wird.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Patente.

Kl. 48a. D. 10011. Verfahren zur Herstellung festhaftender glatter galvanischer Niederschläge. Friedrich Darmstädter, Darmstadt.

Kl. 21f. B. 25552. Glühkörper mit einem Mantel aus seltenen Erden für elektrische Glühlampen. André Blondel, Paris.

Kl. 21g. D. 11620. Elektrolytischer Stromunterbrecher mit selbsttätiger Einstellung der Anode. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 21g. D. 11621. Elektrolytischer Stromunterbrecher mit selbsttätiger Regulierung der Länge der in den Elektrolyten eintauchenden Anodenspitze. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 21h. H. 22943. Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für elektrische Sammler. William Wallace Hanscom und Arthur Hough, San Francisco.

Kl. 48a. N. 5337. Verfahren zur Herstellung unablösbarer galvanischer Metallniederschläge auf Celluloidgegenständen. Adolf Neuhauer, Rudolf Grotte und Franz Calous, Tachau, Böhmen.

Kl. 21f. D. 10636. Verfahren zur Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen. Fritz Dunnert, Berlin.

Kl. 21b. G. 15239. Elektrischer Ofen, bei welchem die Beschickung durch in demselben erregte Induktionsströme erhitzt, bezw. geschmolzen wird. Gysinge Aktiebolag, Stockholm.

Kl. 40a. M. 18937. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem Eisen aus Eisenchlorür. Firma E. Merck, Darmstadt.

Kl. 21b. C. 9040. Positive Polelektrode. Zus. z. P. 94167. Merv de Contades, Paris.

Kl. 21h. B. 27396. Verfahren zum Löten und Schweissen von Metallen mittels elektrischen Lichtbogens. Firma Hugo Brehmer, Neheim a. Ruhr.

Kl. 21h. M. 18361. Elektrodenträger mit gekühlter Kontaktfläche für elektrische Oefen. Fausto Morani, Rom.

Kl. 48a. G. 15489. Verfahren zur Herstellung leicht zerstörbarer Formen für galvanoplastische Arbeiten. Gerhardt & Co., Lüdenscheid.

Kl. 21b. G. 14536. Sammlerelektrode, deren aus gelochtem Metallblech hergestellter Masseträger die wirksame Masse kastenartig umschliesst. Johann Garassino, Turin.

Kl. 21g. S. 14435. Elektrischer Stromunterbrecher; Zus. z. Pat. 107470. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 12n. P. 11731. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Kupfersulfat und anderen Metallsulfaten unter gleichzeitiger Gewinnung von kaustischem Alkali. Hippolyte Pallas, Felix Cotta und Adolphe Gouin, Marseille.

Kl. 12i. S. 13992. Verfahren und Apparat zur Darstellung hochozonisierter Luft. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Erteilungen.

Kl. 12i. 123692. Verfahren zur Herstellung von Graphit aus Kohle mittels elektrischer Ströme. J. Rudolphs und J. Härdeuk, Stockholm.

Kl. 48a. 123658. Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter auf elektrolytischem Wege. E. Schröder, Berlin, Köthenerstr. 33.

Gebrauchsmuster.

155829. Galvanisches Element, bei welchem das untere Kohlenende vermittels eines Gummischuhes eine am Boden des Gefässes angebrachte trichterförmige Erhöhung übergreift. Wilhelm Erny, Halle a. S., Blücherstr. 10.

Kl. 21h. 156152. Galvanisches Element mit zwei aus Pechguss bestehenden Decken und einem Zinkcylinder, dessen Ableitungssteg mit demselben aus einem Stück — ohne Lötung — hergestellt ist. Nikolaus Schons, Trier, Jüdemerstr. 26.

Kl. 12h. 156898. Elektrodenplatte, zusammengesetzt aus einzelnen Stäben aus nicht leitendem Material, wobei ein Blatt Platinfolie wechselseitig auf die rechte oder linke Seite der Elektrodenplatte gespannt ist zur Förderung des elektrochemischen Effektes und der Erhöhung des Widerstandes gegen mechanische Einflüsse. Alfred Vogelsang, Dresden, Rosenstr. 54.

Kl. 12h. 156899. Elektrodenplatte, zusammengesetzt aus einzelnen Stäben aus nicht leitendem Material, wobei jeder zweite Stab mit Platinfolie überzogen ist zur Förderung des elektrochemischen Effekts und Erhöhung des Widerstandes gegen mechanische Einflüsse. Alfred Vogelsang, Dresden, Rosenstr. 54.

Kl. 12h. 157840. Verbesserung des Hoffmann'schen Wasserzersetzungsapparates durch eine Ueberlaufsicherung und eingeschmolzene Platinelektroden mit auswechselbaren Glaskappen. E. Gelssler & Co., Berlin.

Kl. 21h. 157924. Galvanische Batterie aus Elementen mit horizontalen Elektroden, auf deren Kathoden die depolarisierende Flüssigkeit innerhalb des Elektrolyten tropfenweis auffliesst. Leopold Ehrenberg, Charlottenburg, Weimarerstr. 32.



Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 8. 1. November 1901.

ÜBER EINIGE IN DER ELEKTROCHEMISCHEN ALKALI-INDUSTRIE GEBRÄUCHLICHE VERFAHREN.

Von *Heinrich Seibert*, Kötzschenbroda.

Bei der immer mehr zunehmenden Anwendung der Elektrolyse zur Fabrikation von Alkalien hielt ich es für angebracht, da noch sehr wenig über dieses Gebiet bekannt ist, einen etwas ausführlicheren Bericht über die praktischen Erfahrungen, die man auf diesem Gebiete gemacht hat, nachstehend zu veröffentlichen; ausserdem soll er denen,

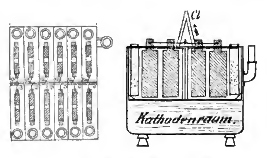


Fig. 93. Bad mit Cementdiaphragmen und Kohlenanoden.

die sich für diese Industrie interessieren, über die Methoden, die auf diesem Gebiete gang und gäbe sind, einen kurzen Ueberblick gewähren.

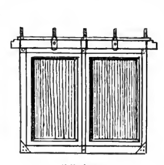
Bei der elektrolytischen Fabrikation von Aetzalkalien unterscheidet man zunächst zwei verschiedene Arten der Elektrolyse: 1. die Elektrolyse der betreffenden Alkalichloriden in konzentrierter wässeriger Lösung, und zweitens die Elektrolyse der Chloride im feurigflüssigen Zustande. Zunächst will ich die Elektrolyse der Chloride im gelösten Zustande beschreiben; man unterscheidet hierbei wesentlich 2 Gruppen: erstens die

Anwendung von Eisenblech als Kathode, und zweitens die Anwendung von Quecksilberkathoden; die Anwendung von Eisenkathoden hat sich gut bewährt und wird daher auch oft angewandt.

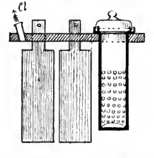
Die Fabrikation zerfällt in folgende Operationen: 1. Die Herstellung einer konzentrierten Chlorkalium- bezw. Chlornatriumlösung, 2. die Elektrolyse derselben in den elektrolytischen Bädern, 3. das Eindampfen der elektrolysierten Lösung und Ausscheiden des darin enthaltenen Chlorkaliums bezw. Chlornatriums, bis zur Konzentration und Lagern der fertigen Lauge, oder wenn festes Aetznatron bezw. Aetzkali erzeugt werden soll, das weitere Eindampfen der fertigen Lauge in Schmelzkesseln.

Die Lösung der betreffenden Chloride wird bewirkt in grossen cylindrischen Gefässen, die mit Rührwerk versehen sind und eine möglichst konzentrirte Lösung hergestellt, zweckmässig unter Anwendung heissen Wassers; da das anzuwendende Chlorkalium bezw. Kochsalz oder Soole gewöhnlich noch suspendierte Verunreinigungen enthält, passiert die Lösung für die Baderanlage eine Filterpresse; bei Anwendung von Soolen ist ausserdem der darin enthaltene Gyps auszufallen.

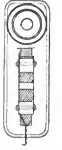
Die Bader bestehen aus eisernen Kästen, welche den Kathodenraum bilden, während in dieselben die Anodenzellen eingehängt sind. Man unterscheidet zwei Arten von Bädern: solche, bei denen Kathodenlauge, wenn sie einen bestimmten Prozentsatz Aetzalkali enthält, abgelassen wird, um dann mit frischer Chloridlösung gefüllt zu werden, und solche, die ununterbrochen arbeiten, indem in die Anoden-



Zelle leer.



Zellendeckel mit 2 Anoden und Salztopf mit hydraulischem Abschluss.



Deckel einer Zelle. (Horizontalschnitt.)

Fig. 94. Zelle mit Cementdiaphragmen.

zellen soviel Alkalichloridlösung zufliesst, als im Kathodenraum elektrolysierte Lauge abfliesst. Von diesen beiden hat sich das erstere am besten bewährt, da es keinerlei Schwierigkeiten bietet. Die Bäder besitzen gewöhnlich eine Grösse von 5—10 cbm Inhalt. Umstehende Fig. 93 stellt ein solches Bad dar mit Anodenzellen etc. Der Länge nach zerfällt jedes Bad in zwei gleiche Teile; durch Scheidewände zerfällt das Bad in eine Anzahl Kammern, in welche alsdann die Anodenzellen eingesetzt oder eingehängt werden. Die Zahl der einzuhängenden Zellen kann beliebig gewählt werden, je grösser das Bad, um so mehr Zellen; man geht zweckmässig nicht über 10 cbm Bad-Inhalt hinaus, damit, wenn sich Reparaturen nötig machen und das Bad ausgeschaltet werden muss, die übrige Zersetzungsanlage nicht stark durch die Stromdichte beeinflusst wird. Die Zellen bestehen gewöhnlich aus Steingut- oder Cementgerippe oder, was noch haltbarer ist, Eisengerippe mit Cementumkleidung, in welches dann die Diaphragmen eingesetzt und verkittet werden. Die Diaphragmen können aus sehr verschiedenartigem Material bestehen; bewährt haben sich Cement-Diaphragmen desgl. solche aus Asbest, Seife, D. R. P. 79258, Pergament mit Kalkbelag, den man nach D. R. P. 64671 erhält, indem man der Anodenflüssigkeit $CaCl_2$ zusetzt, und Kalkstein-Diaphragmen D. R. P. 82352; letzterer ist so gut wie indifferent gegen die Produkte der Elektrolyse. Cement- und Asbestdiaphragmen haben eine Lebensdauer von mindestens $1/2$ Jahre bei geregeltem Betrieb. Da Asbestdiaphragmen, wenn sie nass werden, nicht mehr fest genug sind und beim Entleeren des Bades zerreissen würden,

da die Anodenzellen gefüllt bleiben, wendet man ein Unterstützungsgerüst an, wodurch die Lebensdauer fast unbegrenzt wird.

Die Platten können direkt in das Zellengerippe eingesetzt werden und verkittet man dann das Ganze, die Fugen etc., mit Cementmörtel, lässt mehrere Tage abbinden, füllt die Zelle mit Wasser, um die Salze in den Diaphragmen auszulaugen, so ist die Zelle soweit fertig. Auf die Zelle kann ein Deckel mit Kohlenanoden aufgeschraubt werden. Der Deckel besteht zweckmässig aus Cement oder Steingut; derselbe ist mit einer Anzahl Oeffnungen versehen, welche zum Einsetzen der Kohlenanoden dienen, ausserdem enthält er eine Vorrichtung, bestehend aus einem cylindrischen Gefäss, das unten mit einem Boden versehen ist, aber in der Seitenwand eine Anzahl Oeffnungen enthält; in dieses Gefäss wird von Zeit zu Zeit festes Chloralkali und Wasser nachgefüllt, um in der Anodenzelle eine konzentrierte Lösung zu erhalten; ausserdem besitzt diese Vorrichtung zweckmässig auf dem Deckel einen hydraulischen Abschluss, damit unter keinen Umständen Chlor austreten kann. Das Chlor entweicht gewöhnlich durch einen im Zellendeckel angebrachten Stutzen, als Fortsetzung dessen ein Glasrohr dient. Die Glasröhren münden dann in ein weites Bleirohr, welches die ganzen Ableitungen der Zersetzungsanlage aufnimmt, und das nach dem Verbrauchsort des Chlorgases führt; gewöhnlich dient dasselbe zur Chlorkalkfabrikation indem man es in grossen Bleikammern über gelöschten Kalk leitet, bis derselbe damit gesättigt ist. Da gleichzeitig mit dem Chlor die äquivalente Menge Wasserstoff gebildet wird, wurde schon verschiedene Mal vorgeschlagen, denselben mit dem Chlor zweckmässig zu binden unter Bildung von Salzsäuregas; bisher scheinen diese Vorschlage noch nicht im grossen Massstabe ausgeführt worden zu sein. Als Anoden haben sich Kohlenelektroden bewährt; man wendet dieselben in Form von runden, innen hohlen Cylindern an von ca. 10 cm äusserem Durchmesser und bis über 1 Meter Länge an, ausserdem haben sich mit noch besserem Erfolg Kohlenplatten bewährt. Zum Zuführen des Stromes sind beide Arten mit einem Ansatz versehen; derselbe führt durch den Zellendeckel und ist in demselben luftdicht eingedichtet. Ein entsprechend ausgeführter Kontakt dient zur Zuleitung des Stromes; gewöhnlich enthält jede Zelle wieder eine Anzahl Elektroden, die durch ein gemeinsames Kupferband mit der Hauptleitung verbunden sind, die der Länge nach über sämtliche Bäder hinweg-führt. Die Kohlenelektroden werden von der deutschen Industrie in hervorragendster Ausführung geliefert und die deutschen Fabriken dieser Art geniessen Weltruf. Der Kathodenraum ist versehen mit einer Füllvorrichtung, einer Entleerungsvorrichtung, einer Ableitung für das Wasserstoffgas, einem Stutzen, um jederzeit Proben entnehmen zu können, und wenn in der Hitze elektrolysiert wird, noch mit einem Dampfbeizkörper; in diesem Falle wird denn das Bad zweckmässig noch mit Wärme-Isolationsmasse versehen; am zweckmässigsten ist es, bei mässig erhöhter Temperatur zu elektrolysieren, da hierbei der Widerstand im Bade geringer ist, als wenn man in der Kalte elektrolysiert, andererseits ist der Aufenthalt in einem solchen Raume nicht so gesundheitsschädlich, als wenn bei 90—100° elektrolysiert wird, wie solches im Gross-Betriebe ausgeführt wird, da hierbei durch das Chlor die Dichtungsmaterialien, wozu man gewöhnlich Bitumen und dergl. anwendet, stark angegriffen werden und Chlorphenole gebildet werden, die sehr gesundheitsschädlich sind, während diese Einwirkung bei mässig hoher Temperatur bei weitem nicht so stark ist; ausserdem ist die Wärmeausstrahlung nicht so gross. Gewöhnlich arbeitet man mit einer Stromdichte von 150—200 Amp. pro qm. Es ist infolgedessen im Gross-Betriebe eine grosse Apparateneinheit erforderlich. Das entweichende Chlor enthält gewöhnlich noch Kohlensäure, die sich bei sekundären Prozessen während der Elektrolyse bildet durch Bildung und Zersetzung von Hypochloriten, die bei der Elektrolyse am Anodenpol Sauerstoff entwickeln, welcher auch die Anoden aus Kohle angreift und Kohlensäure bildet; man hat daher auch Platinfolie für den Gross-Betrieb vorgeschlagen. Man elektrolysiert die Bäderlauge, bis dieselbe nur noch wenig Aetzalkali enthält, was bei den gewöhnlichen Grössenverhältnissen in etwa 3 Tagen erreicht ist. Die Bäderlauge wird in Montejus abgeleitet und von hier in die Eindampfpfannen gedrückt; man unterscheidet mehrere Arten von Verdampfapparaten, die sich für diesen Zweck eignen. Es giebt solche mit offenem Vakuum, bei denen das sich ausscheidende Alkalichlorid kontinuierlich aus der Lauge entfernt wird, und solche bei denen dies von Zeit zu Zeit geschieht. Auch werden ahnliche Apparate gebaut, die ohne Vakuum arbeiten und wobei der entweichende Dampf zum Heizen von Vakuumapparaten dient, in denen die Lauge, die in ersteren bereits bis zu gewissem Grade ein-

gedampft ist, bis zur genügenden Konzentration verdampft wird. Das ausgeschiedene Salz wird mit Elevatoren auf Nutschen oder Centrifugen gebracht, abgenuscht bezw. abgeschleudert, noch einige Mal mit Soole oder Chlorkaliumlosung abgedeckt, und kann das restierende gereinigte Alkalichlorid wieder zum Herstellen von Lösung für den Kathodenraum dienen. Es als Fullungsmaterial für die Anodenzellen zu verwenden, ist etwas unvorteilhaft, da es gewöhnlich noch Aetzalkali enthält. Die konzentrierte Kali- bezw. Natronlauge ist nun soweit fertig und wird zweckmassig einige Zeit klären lassen, ehe sie zum Versandt kommt. Da die Lauge aber so noch KCl bezw. NaCl enthalt, kann man sie ziemlich stark eindampfen, wobei alsdann fast alles KCl ausgeschieden wird, und die Lauge, wenn man ein fast chemisch-reines Produkt erhalten will, dampft man dann bis fast zur Sättigung ein und rührt sie, bis sie kalt ist. Es scheidet sich krystallisiertes KOH bezw. NaOH ab, das noch Krystallwasser enthält; man lässt alsdann auf einem Sieb abtropfen, schleudert die Krystalle und deckt dieselben mit wenig Wasser und löst sie in Wasser auf, wodurch man dann eine wasserhelle und eisenfreie Lauge mit nur wenig KCl bezw. NaCl Gehalt erhält. Wenn man Aetzkali in fester Form herstellen will, dampft man die geklarte Lauge in Schmelzkesseln aus Nickel oder noch besser Silber von 1—1,5 cbm Inhalt bis zur gewünschten

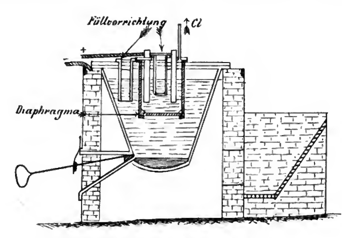


Fig. 95. Elektrolytischer Schmelzkessel für Alkalichloride.

Konzentration ein; zweckmässig setzt man zur Oxydation des Eisens etwas Schwefel oder Salpeter zu, wodurch das Aetzkali eine schönere Farbe erhält. Gusseiserne Kessel zum Herstellen von Aetzkali anzuwenden ist nicht zweckmässig, da dasselbe von Aetzkali zu stark angegriffen wird. Zur Herstellung von festem Aetznatron sind gusseiserne Kessel jedoch sehr gut zu gebrauchen und man erhalt ein rein weisses Aetznatron. Die fertigen Schmelzen werden dann in Trommeln aus Eisenblech gegossen, luftdicht verschlossen und so zum Versandt gebracht.

Bis jetzt ist es besonders die Aetzkalifabrikation, die im Grossbetriebe ausgeführt wird, da dieselbe insofern ökonomischer ist als Aetznatronfabrikation, als sie eine grossere Ausbeute ergiebt.

Die Anwendung von Quecksilberkathoden hat mancherlei technische Vorteile; von Nachteil sind besonders die hohen Anschaffungskosten, ausserdem aber auch die Verluste; es bilden sich nämlich auf der Oberflache sogenannte Quecksilbermulls; es ist dies fein zerteiltes Quecksilber, das nicht mehr gut mit der Kathode zu vereinigen ist, da es sich bipolar schaltet; Kellner sucht dies zu vermeiden durch Anwendung einer Sekundärelektrode, wobei der Wasserstoff an der Sekundarelektrode von Eisen entweicht. Infolge seines niedrigeren spezifischen Gewichtes bleibt das Quecksilberamalgam an der Oberfläche des Quecksilbers; dieses zu

verhindern, wurde der Vorschlag gemacht, das Quecksilber immer in Bewegung zu erhalten, was aber wieder, da man mit verhaltnismässig niedriger Stromdichte arbeiten muss, infolge der kolossalen Apparateneinheit, die erforderlich ist, und der bedeutenden zur Bewegung erforderlichen Kraft nicht mehr ökonomisch ist. Jedenfalls ist die Anwendung von Quecksilberkathoden nur da im grossen Massstabe ausführbar, wo billige Wasserkräfte zur Verfügung stehen, da alsdann, wie vorgeschlagen worden ist, das gebildete Amalgam mit Wasser oder Wasserdampf zersetzt und direkt eine konzentrierte Kali- bezw. Natronlauge erhalten werden kann, während in diesem Falle bei Anwendung von Eisenkathoden doch noch eine verhaltnismässig grosse Dampfkesselanlage vorhanden sein muss, um die Bäderlauge einzudampfen.

Wenn billige Wasserkräfte zur Verfügung stehen, kann man die betreffenden Alkali-

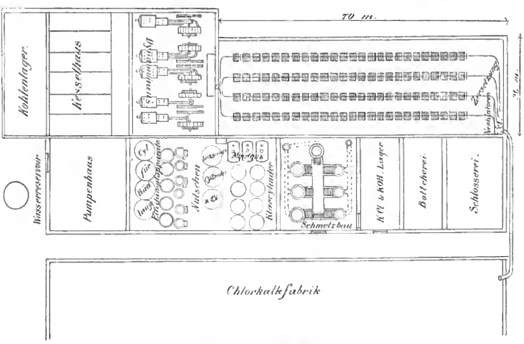


Fig. 96. Schema einer Fabrikanlage für Alkali-Industrie.

chloride in feurig-flussigem Zustande elektrolysieren unter Anwendung von Kathoden aus Blei oder anderem Schwermetall. Als Anodenmaterial verwendet man dann gewöhnlich dasselbe Metall, welches die Kathode bildet.

Der Prozess verläuft folgendermassen:

In einem gusseisernen Kessel schmilzt man Alkalichlorid und macht den Kessel zur Kathode, wahrend man als Anode dasjenige Metall anwendet, dessen Legierung mit dem Alkalimetall gebildet werden soll; man elektrolysiert unter Anwendung eines sehr widerstandsfahigen Diaphragmas; zweckmässiger ist jedoch die Anwendung von Kohlenanoden, da dieselben nicht so oft zu erneuern sind, während das legierende Metall gleichzeitig mit Alkalichlorid in die Schmelze eingetragen wird; von Zeit zu Zeit wird die Legierung abgestochen und in Barren gegossen; dieselbe kann in Wasser oder besser Wasserdampf zersetzt werden, und man erhält auf diese Weise direkt eine konzentrierte Kali- bezw. Natronlauge, und Bleischwamm bleibt zurück, der wieder in den elektrischen Schmelzkessel eingetragen wird; auch kann die erhaltene Legierung als solche in vielen Fällen als Ersatz für Alkalimetall dienen

und ist diesem oft noch vorzuziehen, da sie nicht so energisch wirkt, was mitunter wichtig ist; auch hat dieses Verfahren den Vorzug, dass man mit sehr hoher Stromdichte arbeiten kann, wodurch viel an Raum und Anlagekapital gespart wird. Da aber Alkalilauge, wenn auch in geringen Mengen, Blei löst, so muss dasselbe für manche Zwecke zuerst ausgefällt werden. Wenn der Prozess im Gange ist, wird die Schmelze schon durch die Stromwärme allein in Fluss gehalten. Figur 95 stellt einen solchen elektrolytischen Schmelzkessel dar. Dieses Verfahren ist der »Acker Elektrochemical Comp.« gesetzlich geschützt und wird an den Niagara-Fällen im grossen Massstabe ausgeübt.

Ausser Aetzalkalien und Chlorkalk fabriziert man in neuester Zeit in elektrochemischen Alkalifabriken auch Pottasche (Kal. carbonic.). Während man seither aus Pottasche bezw. Soda durch Kaustizieren Aetzalkalien erzeugte, verfährt man in diesen Betrieben gerade umgekehrt, indem man, wie oben beschrieben, eine möglichst chlorkaliumfreie Kalilauge erzeugt, dieselbe dann verdünnt und dann mit Kohlensäure sättigt, bis kein freies Aetzkali mehr vorhanden ist; man pumpt zu diesem Zweck die Lauge über Absorptionsapparate und führt ihr von unten einen Kohlensäurestrom entgegen; die Absorptionstürme sind ähnlich gebaut wie die Solvaytürme in der Ammoniaksodafabrikation; zum Karbonatieren verwendet man Kalkofengas oder die Rauchgase von Dampfkesseln oder anderen Feuerungen; die Kohlensäure muss zuerst gereinigt werden von Schwefelwasserstoff und Flugasche und wird zweckmässig durch einen Kompressor durch die Absorptionsapparate geblasen; hierbei erhitzt sich die Lauge sehr stark. Die fertige Pottaschenlauge wird dann zweckmässig unter Vakuum weiter eingedampft, wobei sich krystallisierte Pottasche ausscheidet, welche abgeschleudert oder abgenutscht, mit Wasser abgedeckt und sodann mit Dampf getrocknet und kalziniert wird in Flammöfen oder auch in Trockenapparaten v. Thelen u. dergl.

Da die Elektrolyse unter Anwendung einer Eisenkathode am meisten verbreitet ist, so will ich nachstehend einen Plan folgen lassen mit Rentabilitätsberechnung für eine Anlage, die mit Dampfdynamos arbeiten soll für eine tägliche Produktion von 10 000 kg festem Aetzkali 90,8° (Gew.) KOH oder die entsprechende Menge Lauge und 15 550 kg Chlorkalk mit 35 % wirksamem Chlor. In 10 000 kg 91 % Aetzkali sind 9100 kg reines KOH enthalten; eine Amp.-Std. erzeugt bei 80 % Nutzeffekt 1,66 g KOH, mithin sind erforderlich Amp.-Std. für 9100 kg = 9 100 000 : 1,66 = 5 481 927 Amp.-Std. : 24 = 228 413 Amp.; angewandt sollen Cementdiaphragmen werden; an Spannung sind ca. 4 Volt aufzuwenden; es ergiebt dies eine notwendige elektrische Kraft von 228 413 × 4 = 913 652 Watt : 736 = 1241 elektr. HP; nimmt man an, dass bei der Umsetzung von mechanischer Kraft in elektrische Energie 17 % verloren gehen, so wären aufzuwenden 1495 mechanische HP für elektrische Energie für die Zersetzungsanlage; hierzu kommen dann noch ungefähr 150 HP zum Betrieb von Pumpen, Transmissionen, Hebewerken, Rührwerken, Transportvorrichtungen etc., also in Summa ca. 1650 mechanische HP; gearbeitet soll werden mit einer Stromdichte von 200 Amp., pro qm Kohlenanoden berechnet; die anzuwendenden Anoden sollen eine wirksame Oberfläche haben von à 4800 qcm, einer Grösse entsprechend von 30 × 80 cm und 8 cm Dicke; da die beiden Seiten ausgenutzt werden, so ergiebt dies eine wirksame Fläche von 30 × 80 × 2 = 4800 qcm; pro Zelle sollen 2 solcher Anoden entfallen = 9600 qcm; nehmen wir das Bad mit 12 Zellen an, so ergiebt dies pro Bad 11,520 qm; pro qm = 200 Amp. = 2304 Amp. pro Bad, und für die Gesamtanlage sind somit erforderlich 99 Bäder; nehmen wir noch 1 Bad hinzu, so ergiebt dies 100 Bäder, damit, wenn 1 Bad defekt wird, die Stromdichte in den übrigen Bädern nicht zu hoch wird; dieselben mögen für den Kathodenraum ca. 5 cbm Inhalt haben, und werden die einzelnen Bäder in Reihen hintereinander aufgestellt, und muss jedes Bad mit Ein- und Ausschaltevorrichtung versehen sein. Zur Bedienung von 6 Bädern ist 1 Mann nötig, also für die ganze Anlage ca. 17 Mann und 1 Aufseher, für 2 Schichten also 34 Mann und 2 Aufseher.

Zum Reparieren von Zellen und Herstellen der Diaphragmen seien nötig ca. 5 Mann und 1 Vorarbeiter in 1 Arbeitsschicht; ausserdem seien nötig 2 Mann, die das Entleeren und Füllen der Bäder besorgen; nunmehr kommt die Bäderlauge in die Eindampfapparate. Zur Bedienung derselben seien insgesamt ca. 10 Mann nötig, in 2 Schichten = 20 Mann + 2 Aufseher; zur Bedienung des Maschinenhauses, in welchem die zum Betrieb nötigen Pumpen etc. aufgestellt sind, 2 Mann; im Dynamohause zur Bedienung der 4 im Betrieb befindlichen Dampfdynamos, von denen jede ca. 413 mechanische HP zu leisten hat, 4 Mann × 2 = 8 Mann; ausserdem wäre eine 5. Maschine

zur Reserve bereitzuhalten; zur Speisung dieser 4 Maschinen wären 4 grosse Röhrenkessel nötig und ein fünfter zur Reserve. Zur Bedienung dieser Kessel wären 8 × 2 = 16 Mann nötig; zum Herstellen von 10000 kg Aetzkali wären 7 Schmelzkessel nötig, wie oben beschrieben; zur Bedienung derselben insgesamt 4 Mann; zur Chlorkalkfabrikation wären nötig ca. 15 Bleikammern und zur Bedienung derselben insgesamt mit Kalklöscherei und Sieberei ca. 20 Mann; ausserdem zur Ausführung von Reparaturen etc. ca. 12 Schlosser, 4 Bleilöter, ferner noch Bottcher, Hofarbeiter, Verlader etc., insgesamt ca. 150 Mann inkl. Aufseher. Wenn dieselben einen durchschnittlichen Tagelohn von 3,80 M. bekommen, so ergiebt dies eine Summe von 570 M. in 24 Stunden. An Chlorkalium sind nötig ca. 12400 kg (100 kg = 15,50 M.). Sa. = 1922 M.

Zur Herstellung von 15 550 kg Chlorkalk sind 9330 kg Aetzkali erforderlich, à 100 kg = 1,50 M. = Sa.: 140 M. Für Energie sind aufzuwenden ca. 31 680 kg Kohle mit einem Wert von 400 M.; ausserdem zum Schmelzen ca. 10 000 kg Kohle = 137 M.

Der Preis der zum Verpacken notwendigen Trommeln kann mit 11 M. für 1000 kg Aetzkali normiert werden, für 10 000 kg also 110 M.

Die Emballage für 1000 kg Chlorkalk kostet 17 M., mithin für 15 550 kg = 264 M.

Unter diesen Verhältnissen stellen sich die Gestehungskosten für 10 000 kg festen Aetzkali 91 % und 15 550 kg Chlorkalk wie folgt:

1.	Energiebedarf	= 400	M.
2.	Chlorkaliumbedarf	= 1922	„
3.	Kohlenbedarf	= 137	„
4.	Kalkbedarf	= 140	„
5.	Emballage	= 374	„
6.	Arbeitslöhne und Reparatur	= 570	„
7.	Amortisation	= 140	„
8.	Direktion	= 100	„
9.	Sonstige Interessen, Gehälter etc. einer Anlage v. 700000 M. Kapital	= 160	„
	Sa.	= 3943	M.

NEUE GESICHTSPUNKTE FÜR DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG DER SODA UND DES CHLORS.

Von *James Hobart.*

Um das Chlor und das Natrium während der Elektrolyse von einander zu trennen, muss zwischen den Elektroden eine Scheidewand vorhanden sein, welche für die Chlor- oder Sodalösungen, nicht aber für Elektrizität undurchdringlich ist. Die Zelle muss alsdann notwendig in zwei Teile geteilt werden, welche durch einen guten Elektrizitätsleiter mit einander verbunden sind. Die Trennungswand zwischen Soda und Chlor kann horizontal angebracht sein und der Unterschied im spezifischen Gewicht der beiden Produkte vorteilhaft dazu verwandt werden, die Trennung derselben ebenso schnell zu bewirken, als sie sich bilden. Chlor ist, obwohl ein sehr schweres Gas, doch leichter als die Lauge. Es steigt daher an die Oberfläche des Elektrolyten, sobald es an den Anoden frei wird, die im oberen Teile der Zelle sich befinden, während die schwerere Soda in die Lösung eintritt und zu Boden sinkt. Fig. 97 zeigt eine elektrolytische Zelle mit nur einer Flüssigkeit oder eine Zelle ohne Diaphragma. Die Zeichnung stellt nur das Prinzip dar, während die Einzelheiten fortgelassen sind. In dieser einen Flussigkeit dient die Schwerkraft als

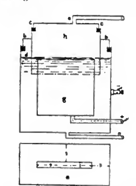


Fig. 97. Schematische Darstellung einer Zelle mit einer Flüssigkeit.

Diaphragma, ausser wenn die Ionen sich wieder vereinigen. Da dies in diesem Falle jedoch nicht wünschenswert ist, muss ein

Diaphragma oder eine ähnliche Vorrichtung angewandt werden.

Ausser Zellen mit nur einer Flüssigkeit giebt es auch solche mit zwei und drei Flüssigkeiten, von denen jede ihre Vorteile hat und die später erörtert werden sollen. Beim Studium der Hauptpunkte einer einfachen Zelle, wie in Fig. 97, muss man zuerst die erforderliche Konstruktion der Zelle prüfen.

In eine eingehende Beschreibung einer einfachen Zelle naher einzugehen, ist nicht notwendig; erwähnt sei, dass die die Anode bildende Kohlenplatte 9 × 9 Quadratzoll Fläche hat und 1 Zoll dick ist. Für die Anoden können Kohlenstangen angewandt werden; sie sind billiger, werden nicht krumm, und wenn eine oder auch mehrere zerbrechen, können sie leicht ersetzt werden, und zwar mit einem geringeren Kostenaufwand, als wenn eine einzige Platte ersetzt werden müsste.

Wir haben also

$$9 + 9 + 1 + 1 = 20 \times 9 = 180$$

Quadratzoll Kohlenoberfläche, welche mit dem Elektrolyten in Berührung steht und die, wie aus dem Grundriss der Fig. 97 zu ersehen ist, von den Zellwandungen uberall 3" entfernt ist. Der Behälter, in welchem die Kohlenplatte sich befindet, ist aus Eisen hergestellt und dient als Kathode, da er in den elektrischen Stromkreis direkt eingeschaltet ist. Wie Fig. 97 zeigt, besitzt der Behälter einen Deckel, der mit seinen Rändern bei b in eine Wasserleiste taucht. An diesem Deckel ist ein zweiter Behälter angebracht, der nach unten und unter die Oberflache des Elektrolyten hinunterreicht. Dieser zweite Behälter besitzt, wie der erste Behalter, einen gleichen Deckel mit Wasserabschluss, siehe Fig. 97. Von diesem Deckel des zweiten Behälters geht das Rohr e ab, das zur Abfuhrung des Chlors dient.

Während des Betriebes wird der Elektrolyt in gleicher Hohe der Oberkante der Kohlenplatte gehalten. Es schadet zwar nichts, wenn er etwas hoher sich befindet; wenn aber das Niveau unter die Oberkante der Kohlenplatte fallt, geht ebenso viel wirksame Flache verloren, als darüberstehende Teile vorhanden sind, wodurch naturlich die Kapazitat des Apparates beeinträchtigt wird. Bei diesem Behälter stellt sich der Atomwiderstand wie folgt dar:

Aus einer im verflossenen Mai im American Electrician veröffentlichten Tabelle findet man, dass eine gesättigte Lösung von Chlornatrium (NaCl) einen Widerstand von 5,3 Ohm pro ccm bei 13° C. (55,4° F.) besitzt. Drei Zoll oder etwa 8 cm geben einen Totalwiderstand von

$$5,3 \times 13 = 68,9 \text{ Ohm}$$

dividiert durch die Anzahl der Centimeter des Querschnittes des Elektrolyten. Ist die Breite der Kohlenplatte 23 cm, die ausgesetzte Oberfläche 50 cm, so ergiebt eine Querschnittsfläche von $23 \times 50 = 1150$ cm². Dadurch wird der Total-Widerstand von

$$68,9 \text{ gleich } \frac{68,9}{1150} = 0,599 \text{ oder ungefahr}$$

0,6 Ohm.

Dies ist also die entgegenwirkende elektromotorische Kraft, welche zuaddiert werden muss. Diese Kraft wird durch die Elektroden erzeugt, welche als Batterie zu wirken suchen. Sobald der Strom geschlossen ist und die Moleküle polarisiert werden, erregt ihr Vereinigungsbestreben einen Strom von etwa 1—2 Volt Spannung. Sicherheitshalber nimmt man diesen Gegendruck zu 2 Volt an. Um daher diese 2 Volt im Strom zu neutralisieren, fügt man einfach 2 Ohm zu dem Widerstand der Zelle hinzu.

Den Gesamtwiderstand der in Fig. 97 dargestellten Zelle kann man daher zu 2,06 Ohm annehmen. Die für jede Elektrode erforderliche Oberfläche beträgt 50 bis 300 cm² Oberflache pro Ampère. Die kleinere Oberfläche wird einen grosseren Betrag an Metall niederschlagen; doch hat die grössere Form bei der Elektrolyse den Vorteil, dass die Luftbläschen gesammelt und ausgeschieden werden, ohne dass die wirksame Fläche zerteilt werden braucht, so dass der Widerstand ausserordentlich gross wird. Der in irgend einem Leitungsdraht fliessende Strom sollte nicht 2000 Ampère pro Quadratzoll Querschnitt überschreiten, und es ist in der That besser, den elektrischen Strom in den Leitungen auf 1000 Ampère pro Quadratzoll zu beschränken. Der Totalbetrag des Kupfers ist zu klein, als dass er als Faktor in Betracht käme.

Wir können jetzt sehen, was mit der Zelle in Fig. 97 durch beide extremen Werte fur die Oberfläche erreicht werden kann, namlich 50 und 300 cm² pro Ampère. Da ungefahr 1150 cm² vorhanden sind, kann der vorgesehene Strom von 3,8 bis 23 Ampere variieren. Nimmt man den letzteren Strom, so mussten die kupfernen Leitungsdrähte einen Durchmesser von 0,17841 Zoll besitzen, was einem Widerstand von 0,34120 Ohm pro 1000 Fuss entspricht. Ein solcher Draht würde etwa 25 Ampère aus-

halten bei einer Temperaturerhöhung von nicht über etwa 5°—10° C.

Wenn unter den oben erwähnten Umständen gearbeitet wird, würde pro Stunde eine gewisse Quantität NaCl niedergeschlagen werden, und diese Menge wird leicht durch früher angegebene Methoden gefunden.

Unter Hinweis auf diese Methoden kann man bestimmen, wie viel Strom erforderlich sein wird, um eine gewisse Menge Soda in einer bestimmten Zeit zu elektrolysieren.

Bezeichnet C den elektrischen Strom in Ampère, T die Zeit in Sekunden. $C \cdot T = Q =$ Quantität in Coulomb, z die elektrochemische Aequivalenz w das Gewicht in Grammen der freigewordenen Ionen, so ist

$$w = CTz = Q \cdot z.$$

Daher ist der Gewicht eines Metalles, welches aus der Lösung irgend eines seiner

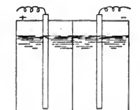


Fig. 98. Zelle mit Diaphragma.

Salze von einem Strom von C Ampère in T Sekunden niedergeschlagen wird,

$$w = CTz = 0{,}000\,10384\,CaT,$$

worin a die chemische Aequivalenz des Metalles ist.

Nun sind nach einer früheren Bestimmung 238,07 Gramm Natrium (Na) in einem Pfund des Salzes (NaCl) enthalten; daher wird zur Reduktion der 238,07 Gramm mit 23 Ampère die Zeit T erhalten, wenn man alle bekannten Grössen in die Formel einsetzt:

$$238{,}07 = 33\,T \cdot 0{,}00023873 \text{ oder}$$
$$238{,}07 = 0{,}0000010384 \times 23 \times 22{,}99\,T$$
$$T = 43200 \text{ Sek. oder } 12^{1}/_{36} \text{ Stdn.}$$

Um diese Arbeit in einer Stunde zu verrichten, d. h. ein Pfund Salz in einer Stunde zu elektrolysieren, müsste man einen Strom von etwa 12×23 Ampère $= 276$ Ampère anwenden. Dies stimmt sehr genau mit den früher gegebenen Zahlen überein.

Theoretisch arbeitet also die einfache elektrolytische Zelle richtig; das Chlor gelangt in den Dom, und die Soda setzt sich am Boden des Behälters ab und kann durch das Rohr f nach Belieben abgeleitet werden. Bei der praktischen Ausführung wirken jedoch verschiedene Dinge störend einem erfolgreichen Arbeiten des Apparates entgegen. Während des Durchganges von der Kathode g nach dem Dome h bilden sich beträchtliche

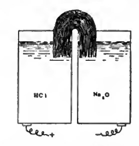


Fig. 99. Zelle mit zwei besonderen Behältern.

Mengen von Chlorwasserstoffsäure, da infolge der ausserordentlich grossen Verwandtschaft von Chlor und Wasserstoff der letztere aus dem Elektrolyten während des Durchganges des Chlors ausgeschieden wird.

Dadurch wird die obere Schicht der Flüssigkeit mit HCl durchsetzt, welche sich bald bis zu einem ziemlich tief unter dem

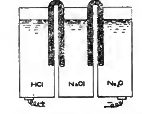


Fig. 100. Zelle mit gesonderten Behältern für drei Flüssigkeiten.

inneren Dome liegenden Punkte erstreckt. Die Salzsäure gelangt alsdann an den als Kothode dienenden Behälter und greift diesen an; ausserdem vereinigt sie sich wieder mit der Natriumlösung. Mit anderen Worten: die Produkte der Dissociation (Ionen) werden durch das Alkalisalz (Elektrolyt) verunreinigt, was eine sekundäre Elektrolyse erforderlich macht, welche wiederum ein besonderes Gefäss für jede Elektrode, wie Fig. 99 zeigt, bedingt. Es giebt eine grosse Anzahl der verschiedensten Formen für elektrolytische Zellen. Meist nimmt man zwei Behälter,

in deren einem die Kohlenanode und in deren anderem die Eisenkathode sich befindet; auch konnen zwei Behälter aus Kohle und aus Eisen angewandt werden.

Ein Buschel loser Baumwolle wird mit NaCl-Losung getrankt und mit den Enden in beide Gefasse gestülpt, s. Fig. 99. Wenn der Strom durch die Lösungen hindurchgeht, gelangt das Chlor in den Kohlenbehalter, wahrend das Natrium nach dem Eisenbehälter wandert. Dadurch werden die Ionen vor einer Vermischung mit einander bewahrt.

Ferner giebt es auch eine Elektrolyse, bei der drei Flüssigkeiten in Anwendung kommen. Jedes Ion ist hier gleichfalls vor einer Vermischung mit dem andern sowohl als auch mit Alkalisalz (NaCl) gesichert.

Bei dieser Methode müssen selbstverständlich drei Gefässe verwendet werden, wie z. B. Fig. 100 darstellt. Hier befindet sich das Salz NaCl im mittleren Behälter; im Anodenbehälter ist mit HCl angesäuertes Wasser und in der Kathodenzelle eine Lösung von Aetznatron enthalten. Man löst nur soviel von jedem Element, als zum Leitendmachen des Wassers erforderlich ist.

In Fig. 100 sind die Baumwollbüschel ersetzt durch Glas- oder Porzellanröhren. Diese Syphons müssen aus einem nichtleitenden Material hergestellt und mit gepulvertem Koks, Kohle oder anderem porosen leitenden Material gefüllt sein.

Bei einer Anwendung eines Gefässes nach Fig. 98 muss auf das Diaphragma ganz besondere Sorgfalt verwendet werden.

DIE VIBRATIONSTHEORIE DER ELEKTRIZITÄTSERZEUGUNG UND DIE BEIDEN HAUPTSÄTZE DER MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE.

Von *Rudolf Mewes*, Ingenieur und Physiker.

I. Die direkte Umwandlung der Kohlenwärme in Elektrizität.

Bei den zahlreichen Arbeiten daruber, wie die Entstehung der Elektrizität zu erklären ist, haben die neueren Forscher in der Regel den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie als Grundlage benutzt, ohne zu bedenken, dass dieser Satz in der Carnot-Clausius'schen Fassung gar nicht haltbar ist, oder haben wenigstens bei ihren von anderen Grundannahmen ausgehenden theoretischen Entwicklungen diesen Satz als Richtschnur und Grenzscheide benutzt, gegen die man nicht verstossen bezw. über die man nicht hinwegsetzen dürfe. Recht lehrreich und bezeichnend fur die augenblickliche Sachlage sind die Ausführungen von Max Frank in „Ueber das Prinzip der natürlichen Elektrisierung" (Elektrochemische Zeitschrift, VII. Jahrg. H. 12). Daselbst heisst es mit Bezug auf die Erklärung der Elektrizitätserzeugung auf Grund der Vibrationstherie:

»In der Umgebung der Lotstelle eines Zn Cu-Paares bringt ein Strom von 1 Ampère immer noch eine der Stromstarke proportionale Abkuhlung hervor; sicherlich wird also durch einen solchen schwachen Strom, wie $\frac{1}{9 \cdot 10^{11}}$ Ampère, Abkühlung und nicht Erwärmung hervorgebracht. Es lasst sich also mit der grössten experimentellen Schärfe beweisen, für den speziellen Fall des Volta'schen Fundamentalversuches, dass die zum Betrieb des Voltastromes nötige Energie ganz in Form von Wärme zuströmt. Theoretisch lässt sich aber zeigen, dass es auch die Warmebewegung ist, welche die freien elektrischen Spannungen des Zn und Cu bewirkt, und weiterhin, dass in allen Fällen die Energie in Form von Warme, molekularen Bewegungen in das Zn übergehen muss, wenn sie als Ersatz für die verbrauchte elektrische Energie dienen soll, die durch Kontakt immer wieder neu erzeugt wird. Es ist also nur ein Vorurteil, wenn man glaubt, chemische Umwandlungen des Zn müssten stattfinden. Die lichtelektrischen Zellen beweisen auch experimentell, dass die chemische Thatigkeit vollständig ausgeschaltet werden kann. Aber offenbar rührte jenes Vorurteil davon her, weil man glaubte, die einzige Möglichkeit, ein Aequivalent für die Energie des erhaltenen Stromes zu bekommen, bestände einerseits in der Annahme solcher Umwandlungen, und um anderseits mit dem Carnot-Clausius'schen Prinzip, welches man für allgemein gültig hielt, nicht in Widerspruch zu kommen, die

Energie, welche durch den chemischen Angriff des Zinkes frei wird, werde nicht in der Form von Wärme zum Betrieb des elektrischen Stromes verwendet. Denn wäre dies der Fall, so folgte notwendig, dass ein galvanisches Element ein p. m. 2. A. ist, denn nach dem Carnot-Clausius'schen Prinzip sollte der Nutzeffekt einer Maschine, die durch den Betrieb mittels Wärme Arbeit leistet, im Maximum höchstens $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ sein können, wenn T_1 und T_2 die aussersten absoluten Temperaturen bedeuten, zwischen denen die arbeitende Substanz sich bewegt. Da $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ stets ein echter Bruch ist, so musste man schliessen, dass der in Form von Wärme in die Maschine hineingesteckte Energiebetrag niemals als frei verwandelbare mechanische Energie vollständig wieder herauskommen könne. Beim galvanischen Element sind diese beiden Energien, die, welche verwandelt wird, und die, welche als elektrisch durch das Element erhalten wird, aber im allgemeinen nicht nur gleich, sondern man kann sogar noch mehr frei verwandelbare Energie aus dem Element herauskommen, als diejenige Energiemenge beträgt, welche durch den chemischen Umsatz frei wird.«

Anstatt nun aus den vorstehenden Prämissen den naheliegenden Schluss zu ziehen, dass das Carnot-Clausius'sche Prinzip nicht haltbar ist bezw. einer durchgreifenden Abänderung bedarf, wie dies beispielsweise auch Dr. Theodor Gross in »Robert Mayer und Hermann v. Helmholtz« (Verlag von M. Krayn-Berlin) betont, schwenkt der Verfasser, dessen Gedankengang mit den Gross'schen Entwickelungen grosse Aehnlichkeit besitzt, plötzlich ab und geht zu Spezialfragen der Elektrizitätserzeugung über. Wie die Elektrizitätserzeugung auf Grund der Vibrationstheorie zu erklären ist, habe ich sowohl in Einzelaufsätzen in dieser Zeitschrift als auch in Kapitel IV der elementaren Physik des Aethers« und in »Licht-, Elektrizitäts- und X-Strahlen« (Verlag von M. Krayn-Berlin) ausführlich dargelegt, so dass ich darauf hier nicht besonders einzugehen brauche und den Frank'schen Entwickelungsgang durch die von mir a. a. O. vor Jahren bereits gegebenen Schlussfolgerungen ergänzen und durch den Nachweis der Unhaltbarkeit des Carnot-Clausius-schen Prinzips sicher stellen kann.

In einem Thermoelement bildet sich, wie ich a. a. O. ausgeführt habe, beim Erwärmen der Lötstelle *b* ein Strom, welcher, wie die Ablenkung der Magnetnadel beweist, durch die erwärmte Berührungsstelle vom Wismuth zum Kupfer fliesst, also in der Richtung von *b* über *c* und *a* nach *b* zurück. Nach der Vibrationstheorie erklärt sich dieser Vorgang auf folgende Weise. Durch die Erwärmung nimmt die Lötstelle *b* eine ganz bestimmte Menge undulierender Wellen auf, welche, entsprechend den brechenden Kräften der das Thermoelement bildenden Metalle Wismuth und Kupfer, von *b* aus im Wismuth nach *a* und auch im Kupfer über *c* nach *a* fortgeleitet werden. Da jedoch die brechende Kraft der beiden Metalle eine verschiedene ist, so muss der Vibrationsstrom, den das besserleitende Metall durchlässt, grösser als der des schlechter leitenden Metalles sein; also ist der Thermostrom um so grösser, je grösser die brechende Kraft des Kupfers im Verhältnis zu derjenigen des Wismuth ist, d. h. derselbe ist der brechenden Kraft des Kupfers direkt und derjenigen des Wismuth umdekehrt praportional. Je grösser demnach die bei *b* zugeführte und die bei *a* weggenommene Wärme ist, um so grosser muss, vorausgesetzt, dass die brechenden Kräfte innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturintervalle nicht wesentlich verschiedene Werte annehmen, die Intensität des erzeugten Thermostromes sein, d. h. es muss die elektromotorische Kraft innerhalb gewisser Grenzen der Temperaturdifferenz der Lötstellen direkt proportional sein. Dies aus der Vibrationstheorie von mir abgeleitete Gesetz ist auf experimentellem Wege schon langst gefunden und durch die Erfahrungsthatsachen vollkommen bestätigt worden. Sind Q_1, Q_2 und Q_0 die zu- bezw. abgeführten Wärmemengen, T_1, T_2 und T_0 die entsprechenden absoluten Temperaturen und e_1, e_2 und e_0 die ihnen entsprechenden, vom absoluten Nullpunkt an gerechneten elektromotorischen Kräfte, so bestehen demgemäss die Gleichungen

$$\frac{Q_1 - Q_0}{Q_2 - Q_0} = \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0} = \frac{e_1 - e_0}{e_2 - e_0}.$$

Setzt man nun $T_2 - T_0 = 1$ und demgemäss $Q_2 - Q_0 = a$ und $e_2 - e_0 = b$, so folgt

$$Q_1 - Q_0 = a\ (T_1 - T_0)$$
$$e_1 - e_0 = b\ (T_1 - T_0).$$

und $Q_1 - Q_0 = \frac{a}{b}\ (e_1 - e_0$.

Den Wirkungsgrad des Verwandlungsvorganges der Wärme in Elektrizität würde man hiernach, wenn Q_2 bezw. Q_1[1] die an der

warmen Lötstelle zugeführte bezw. verbrauchte Wärmemenge ist

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_0}{Q_2}$$

erhalten; nun ist aber, wenn cp die spezifische Wärme des erwarmten Metalles ist, $Q_1 = cp\, T_1$, $Q_0 = cp\, T_0$, $Q_2 = cp\, (T_1 - T_0)$, so dass man durch Einsetzen

$$\eta = \frac{cp\, T_1 - cp\, T_0}{cp\, (T_1 - T_0)} = 1$$

erhält.

Nach dem Carnot-Clausius'schen Satze würde man dagegen das durch die Beobachtungen längst als falsch nachgewiesene Resultat

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} = 1 - \frac{Q_0}{Q_1}$$

erhalten. Damit wäre schon der Stab uber den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie gebrochen, wenn dieser nicht noch auf anderem Wege sich als unhaltbar nachweisen liesse.

Betreffs der Ableitung der Formel, in welcher die äussere Arbeit als zu gering im vorliegenden Falle nicht berucksichtigt ist,

$$\eta = \frac{cpT_1 - cpT_0}{cp(T_1 - T_0)} = 1$$

muss bemerkt werden, dass es sich in dem vorliegenden Falle nicht um die Umwandlung von Wärme in äussere Arbeit, sondern in Elektrizität, d. h. wiederum in eine gleichwertige Schwingungsenergie oder innere Arbeit handelt. Die Formeln für die Wirkungsgrade dieser beiden Verwandlungsvorgänge der Wärme habe ich bereits in »Licht-, Elektrizitats- und X-Strahlen« in dem Kapital über die Vibrationstheorie der Gase nach Begründung des Dulong Petitschen Gesetzes der Atommwärme mit Hilfe der Grundgleicbung der Sellmeier'schen-Absorptionstheorie aus der das Atomwarmengesetz darstellenden Gleichung $M\,cp - M\,cv = \text{Const.} = 1{,}98$ Warmeeinheiten abgeleitet. Mit Bezug auf die vorstehende Gleichung machte ich folgende Bemerkungen über das Verhältnis der molekularen, d. h. der in aussere Arbeit umgewandelten Schwingungsenergie, zur gesamten Energie, da die Resultate der Vibrationstheorie etwas von denjenigen der kinetischen Theorie der Gase abweichen. Bezeichnet man in der vorstebenden Gleichung die gesamte Energie Mcp mit L, die innere Schwingungsenergie Mcv mit H und die geleistete äussere Arbeit L — H mit K, so erhält man nach der obigen Gleichung von Dulong-Petit

$$\frac{L - H}{H} = \frac{K}{H} = \frac{M\,cp - M\,cv}{M\,cv} = \frac{cp}{cv} - 1 = k - 1$$

$$\frac{K + H}{H} = \frac{L}{H} = k,\quad \frac{H}{L} = \frac{1}{k},$$

$$\frac{H - k}{K} = \frac{2 - k}{k - 1},$$

$$\frac{L - H}{L} = \frac{K}{L} = 1 - \frac{H}{L} = \frac{M\,cp - M\,cv}{M\,cp} = 1 - \frac{cv}{cp} = 1 - \frac{1}{k}.$$

Clausius hat aus der kinetischen Gastheorie für das Verhältnis $\frac{K}{H}$ die Beziehung

$$\frac{K}{H} = {}^3/_2\, \frac{cp - cv}{cv} = {}^3/_2\, (k - 1)$$

abgeleitet.

Kundt und Warburg haben nun diese theoretische Formel durch Experimente zu prüfen gesucht, dabei aber die Annahme gemacht, dass bei einatomigen Gasen und Dämpfen, wie Quecksilber, Kadmium und vielleicht auch Zink, keine Bewegungen im Inneren der Molekel denkbar sind und daher $K = H$ ist. Diese Annahme widerspricht jedoch erstlich den Resultaten, welche Dr. Meusel und ich in den Untersuchungen über den Monismus der chemischen Elemente, bezw. über die Einheit der Materie gefunden haben; denn danach sind sämtliche Elemente als mehr oder weniger komplizierte Verbindungen zweier Grundbestandteile des Wasserstoffs anzusehen. Zweitens wird nach der mechanischen Wärmetheorie auch bei den einatomigen Gasen durch Vermittelung der Molekularbewegung äussere Arbeit geleistet und demgemäss muss die der Molekularenergie bei konstantem Volumen entsprechende Grösse H um die äussere Arbeit K kleiner als die Gesamtenergie sein. Nach der Vibrationstheorie gestaltet sich der Sachverhalt so, dass bei konstantem Volumen die Grösse $K = 0$ und daher $L = H$ wird, d. h. Gesamtenergie und

innere Energie fallen zusammen. Eigentümlich ist ja allerdings, dass die Beobachtungen von Kundt und Warburg unter der gemachten Hypothese den theoretischen Wert der Clausius'schen Formel für $cp = 1{,}67$ bei Queeksilber, bei dem nach meinem Dafürhalten K einen kleineren Wert haben muss, ergeben haben. Da jedoch dies Resultat dem Ergebnis der Vibrationstheorie, nach welcher die Quotienten der spezifischen Wärmen zwischen den Grenzen 2 und 1 liegen müssen, durchaus nicht widerspricht, so halte ich die von mir für K und H aufgestellten Beziehungen für praktischer und richtiger, da dieselben zu keinen Widersprüchen mit der mechanischen Wärmetheorie führen.

Die Formel

$$\frac{L-H}{L} = 1 - \frac{H}{L} = 1 - \frac{1}{k} = \frac{k-1}{k} = \eta$$

giebt den Wirkungsgrad der in äussere Arbeit verwandelten Wämemenge an, ist also für unsere Wärmekraftmaschinen giltig, wie ich weiter unten näher auseinandersetzen werde; die Formel

$$\frac{H}{K+H} = \frac{H}{L} = \frac{1}{k}$$

giebt den Wirkungsgrad der in innere Arbeit, d. h. Schwingungsenergie, verwandelten Wärmemenge an, ist also für die Umwandlung der chemischen Wärme in Elektrizität und umgekehrt giltig.

In der nachstehenden Tabelle sind für die wichtigsten Gase, Dämpfe, Flüssigkeiten und Metalle die Wirkungsgrade

$$\eta = \frac{k-1}{k} = 1 - \frac{1}{k} \text{ und } \eta_1 = \frac{1}{k}$$

zusammengestellt worden.

Stoffe	Molekular-Formel	$k = \frac{cp}{cv}$	$\eta_1 = \frac{1}{k}$	$\eta = \frac{k-1}{k} = 1 - \frac{1}{k}$	
Sauerstoff	O_2	1,398	0,715	0,285	s. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase.
		1,401	0,714	0,286	
		1,410	0,709	0,291	
Stickstoff	N_2	1,401	0,714	0,286	
		1,410	0,709	0,291	
Wasserstoff	H_2	1,390	0,720	0,280	
		1,401	0,714	0.286	
		1,410	0,709	0,291	
Kohlenoxyd	CO	1,407	0,711	0,289	
		1,409	0,710	0,290	
		1,410	0,709	0,291	
Stickoxyd	NO	1,390	0,720	0,280	
Chlorwasserstoff	HCl	1,392	0,72	0,280	
Kohlensäure	CO_2	1,322	0,756	0,244	
		1,274	0,785	0,215	
		1,291	0,76	0,240	
Stickoxydul	N_2O	1,327	0,754	0,246	
		1,267	0,79	0,210	
		1,285	0,786	0,214	
Wasserdampf	H_2O	1,277	0,783	0,217	
		1,287	0,786	0,214	
Schweflige Säure	SO_2	1,248	0,801	0,199	
		1,262	0,80	0,200	
Schwefelwasserstoff	H_2S	1,258	0,80	0,200	
Ammoniak	NH_3	1,300	0,77	0,230	
		1,328	0,754	0,246	
Grubengas	CH_4	1,315	0,760	0,240	
Aethylen	C_2H_4	1,325	0,755	0,245	
		1,257	0,80	0,200	
Quecksilber	Hg	1,667 ??	0,60	0,400	

Stoffe	Molekular-Formel	$k = \frac{c_p}{c_v}$	$\eta_1 = \frac{1}{k}$	$\eta = \frac{k-1}{k} = 1 - \frac{1}{k}$	
Quecksilber	Hg	1,1395	0,878	0,122	
Wasser 0°	H_2O	1,0005	0,9995	0,0005	
25°		1,0104	0,99	0,01	
50°		1,0360	0,965	0,035	
Kupfer	Cu	1,0167	0,983	0,017	
		1,0222	0,978	0,022	
Messing	(Zn Cu)	1,0171	0,983	0,017	s. Wullner, Bd. II, S. 596 u. 597.
		1,0261	0,975	0,025	
Stahl	Fe	1,0154	0,985	0,015	
		1,0095	0,990	0,010	
Silber	Ag	1,0203	0,980	0,020	
Platin	Pt	1,0071	0,993	0,007	
Gold	Au	1,0099	0,990	0,01	

Die Werte von $\frac{1}{k}$ sind bei den Metallen nahezu gleich 1; daraus folgt, dass bei den galvanischen Batterien, bezw. bei geeignet konstruierten Maschinen zur direkten Erzeugung der Elektrizitat aus der Kohlenwärme ein Wirkungsgrad von nahezu 100 Prozent erreichbar ist. Dies Problem hat demgemass vom theoretischen Standpunkte aus volle Aussicht auf einstige praktische Verwirklichung und ist, wie Herr Professor Slaby mit Recht mehrfach in seinen Vorträgen betont hat, das wichtigste Problem, das der modernen Technik noch zu lösen vorbehalten ist. An diesem Problem haben die ersten Elektrotechniker, wie Tesla, Berliner u. s. w., bereits vergeblich gearbeitet und arbeiten noch heute die Erfinder, allerdings leider meistens ohne die erforderlichen wärmetheoretischen Kenntnisse, trotz der geringen bisher erzielten Erfolge mit einer Ausdauer, welche ein sicherer Gradmesser der technischen und wirtschaftlichen Bedeutung dieser scheinbar so einfachen Aufgabe ist. Die dabei befolgten Methoden scheiden sich in drei wesentlich von einander verschiedene Gruppen. Die Erfinder der ersten Gruppe suchen ein galvanisches Element herzustellen, in welchem durch Oxydation der Kohle genau so wie im Daniel-Element durch Oxydation des Zinkes ein galvanischer Strom erzeugt wird. Da nach dieser Methode stets mit Sauren oder anderen verhaltnismassig teuren Oxydationsmitteln gearbeitet werden muss, so dürften auf diese Weise praktisch brauchbare und konkurrenzfähige Elektrizitätserzeuger nach meinem Dafürhalten schwerlich hergestellt werden können. Die zweite Gruppe der Erfinder sucht mittelst Thermosaulen und die dritte durch Erzeugung von Induktionsströmen mittelst Schwächung des Magnetismus von Eisenstäben durch Erwarmen zum ersehnten Ziele zu gelangen. **Nach den beiden letzten Methoden lässt sich das Problem lösen, sofern man in wirklich praktischer Weise das dynamoelektrische Prinzip darauf zu übertragen versteht, wenigstens bin ich der festen Ueberzeugung, dass mir dies auf Grund meiner langjährigen theoretisch-physikalischen Studien gelungen ist.**

Die bisherigen Thermosaulen gleichen allerdings als Stromerzeuger den galvanischen Batterien im Prinzipe vollkommen, denn ebenso wie bei diesen die durch chemische Prozesse erzeugte Wärme die Stromursache ist, so ist auch bei den Thermosäulen die durch den Verbrennungsprozess gewonnene Warme die eigentliche Stromquelle. In der That kann man den Thermosäulen von heute kaum ein anderes Anwendungsgebiet zusprechen als dasjenige, in dem bereits die galvanischen Batterien sich haben verwenden lassen. Mit diesen haben sie ja nicht nur die Konstanz, sondern auch den verhältnismässig hohen Erzeugungspreis des elektrischen Stromes gemeinsam. Sollten sich nun die Thermoströme nicht wie bei der Erzeugung der Induktionsstrome durch Zuhilfenahme bezw. Abzweigung mechanischer Kraft verstarken lassen? Nach der von mir aufgestellten Ansicht uber die Wesensidentität der Warme und Elektrizität muss dies möglich sein, insbesondere, wenn man, wie bei den Induktionsströmen, das Dynamoprinzip anwendet.

(Fortsetzung folgt.)

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy.* (Fortsetzung.)

Die in Fig. 102 dargestellten Kurven sind mittelst der in voriger Tabelle enthaltenen Werte gezeichnet. Die Hauptwerte dieser Kurve zeigen ein Bestreben einer geraden Linie von $\frac{M}{1}$ bis $\frac{M}{1000}$ oder vielleicht bis $\frac{M}{10000}$ zu folgen; d. h. von 6,5 bis hinunter zu 0,00065 %, worauf sie scharf abbricht und wieder flach läuft, wie es bei der Zinkkurve der Fall ist.

Versuche mit gewöhnlichen Zinkplatten. Diese Versuche wurden zu verschiedenen Zeiten sowohl mit der Null- als mit der Deflektionsmethode mit gewöhnlichen Zinkplatten ausgeführt, wie solche auch zur Herstellung von Zinkschnitzeln, zur Fällung des Goldes verwendet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle III wiedergegeben, in welcher zum Vergleich auch diejenigen von Prof. von Oettingen eingeführt sind.

Tabelle IV.
Elektromotorische Kraft von Kupfer (polierte Platte) in KCy.

Kurve	a	b	c	d	e	f	g
Notizbuch B. 1. Seite	68	178	188	189	190	Veröffentlicht	Veröffentlicht
Datum	20. 10. 96.	30. 8. 99.	6. 9. 99.	6. 9. 99.	7. 9. 99.	Januar 99.	Januar 99.
Methode	Deflekt.	Null	Deflekt.	Null	Deflekt.	Null	Null
Widerstand in Ohm	100000	—	100000	—	200000	—	—
Temperatur	23° C.	18° C.	18° C.	18° C.	19° C.	25° C.	25° C.
Beobachter	Christy	Christy	Christy	Christy	Christy	Von Oettingen	Von Oettingen
EMK (NE = — 0,560)	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
Konzentration:							
KCy $\frac{M}{1}$	+ 0,930	+ 0,910	+ 0,905	+ 0,811 (?)	+ 0,860	+ 0,924	+ 0,890
$\frac{M}{10}$	+ 0,620	+ 0,731	+ 0,310	+ 0,663	+ 0,660	+ 0,680	+ 0,648
$\frac{M}{100}$	+ 0,370	+ 0,146	+ 0,310	+ 0,356	+ 0,149	— 0,212	+ 0,380
$\frac{M}{1000}$	+ 0,158	— 0,104	— 0,068	— 0,048	— 0,151	— 0,550	— 0,230
$\frac{M}{10000}$	—	— 0,332	— 0,241	— 0,230	— 0,324	—	—
$\frac{M}{100000}$	—	— 0,360	— 0,299	— 0,272	— 0,387	—	—
$\frac{M}{1000000}$	—	— 0,426	— 0,314	— 0,282	— 0,442	—	—
$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	— 0,560 (?)	— 0,444	— 0,328	— 0,313	— 0,450		—

Die Resultate sind zusammen zum Vergleich mit einander in Fig. 101 graphisch dargestellt. Von $\frac{M}{1}$ bis $\frac{M}{100}$ oder von 6,5 bis 0,065 % scheint die Kurve beinahe der theoretischen geraden Linie zu folgen. Die Kurven a, f und g scheinen derselben von $\frac{M}{1000}$ oder 0,0065 % zu folgen; für verdünntere Lösungen nähert sich die Kurve

über jenen Punkt hinaus einer horizontalen geraden Linie. Nach der Nernst'schen Theorie würde dies bedeuten, dass die Anzahl der Zinkionen in solchen Lösungen

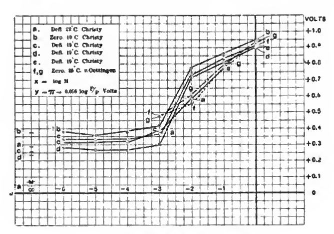


Fig. 101. EMK von Zink in KCy-Lösungen.

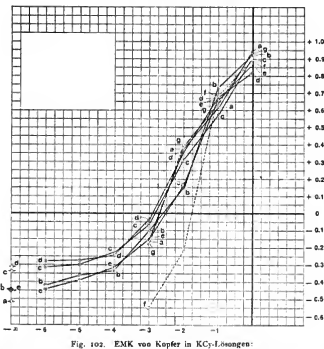


Fig. 102. EMK von Kupfer in KCy-Lösungen:

a Defl. T. 23° C — Christy
b Nullm. T. 18° C — „
c Defl. T. 18° C — „
d Nullm. T. 18° C — Christy
e Defl. T. 19° C — „
f Null T. 25° C — v. Oettingen
g Null T. 25° C — v. Oettingen

$x = \log M$

$y = \pi = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

ziemlich konstant bleibt. Trotz aller Unregelmässigkeiten in den Kurven ist anscheinend der Punkt — 3 oder $\frac{M}{1000}$ oder 0,0065 % K Cy ein kritischer oder Inflektionspunkt der Kurve.

Die Resultate, welche bei grossen Verdünnungen des Cyanids und bei destilliertem Wasser erhalten wurden, waren sehr ungenau, wahrscheinlich infolge der Bildung von unlöslichen Ueberzügen von Zinkoxyd und Wasserstoff, welche das genaue Ablesen der Nadel verhinderte.

In meinen mit der Deflektionsmethode erhaltenen Resultaten habe ich stets die höchste zuverlässige Ablesung als das wahrscheinlichste Ergebnis angenommen. Es war oft ganz schwierig, die geeignete Ablesung mit Sicherheit auszuführen, da sich ein geringer unlöslicher Ueberzug von Kupfercyanid fast augenblicklich bildete, und dadurch das Potential erniedrigte, ehe eine Ablesung vorgenommen werden konnte. Bei der Behandlung desselben mit frischer Lösung würde das Potential allmählich bis zu einem Maximum steigen, worauf es, nachdem es in Ruhe geblieben ist, noch allmählicher fällt.

Tabelle V.

EMK des Goldes in KCy-Lösungen.

Curve	a	b	c	d	e_1	e_2
Notizbuch B. I. Seite	71	86	88	172	Veröffentlicht	Veröffentlicht
Datum	20. 10. 99	12. 12. 96	14. 12. 96	26. 8. 99	Febr. 99	Febr. 99
Methode	Deflekt.	Deflekt.	Deflekt.	Null	Null	Null
Widerstand in Ohm	100,000	50,000	50,000	—	—	—
Temperatur	23° C.	22° C.	22° C.	20° C.	25° C.	25° C.
Beobachter	Christy	Christy	Christy	Christy	Von Oettingen	Von Oettingen
EMK	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
(N. E. = — 0,560						
Konzentration KCy:						
6.4 M	—	—	+ 0,468	—	—	—
3.2 M	—	—	+ 0,420	—	—	—
1.0 M	—	—	+ 0,357	—	—	—
$\frac{M}{1}$	+ 0,366	+ 0,534	+ 0,336	+ 0,418	+ 0,340	+ 0,306
$\frac{M}{2}$	—	—	+ 0,288	—	—	—
$\frac{M}{4}$	—	—	+ 0,239	—	—	—
$\frac{M}{10}$	+ 0,233	+ 0,176	+ 0,176	+ 0,264	+ 0,180	+ 0,218
$\frac{M}{20}$	—	—	+ 0,135	—	—	—
$\frac{M}{40}$	—	—	+ 0,093	—	—	—
$\frac{M}{50}$	—	—	+ 0,073	—	—	—
$\frac{M}{100}$	+ 0,087	+ 0,045	+ 0,037	+ 0,065	— 0,092	+ 0,056
$\frac{M}{200}$	—	— 0,099	— 0,073	—	—	—
$\frac{M}{500}$	—	— 0,244	—	—	—	—

(Fortsetzung dieser Tabelle S. 184.)

Kurve	a	b	c	d	e_1	e_2
$\frac{M}{1,000}$	— 0,380	— 0,326	—	— 0,348	— 0,414	— 0,474
$\frac{M}{2,000}$	—	0,436	—	—	—	—
$\frac{M}{4,000}$	—	· 0,533	—	—	—	—
$\frac{M}{5,000}$	—	— 0,554	—		—	—
$\frac{M}{10,000}$	—	— 0,560	—	— 0,439	—	—
$\frac{M}{20,000}$	—	— 0,581	—	—	—	—
$\frac{M}{100,000}$	—	—	— 0,567	—	—	—
$\frac{M}{1,000,000}$	—	—	— 0,622	—	—	—
$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	— 0,560(?)	— 0,698	—	4. 8. 99 Deflektion — 0,724 — 0,620 — 0,709	—	—

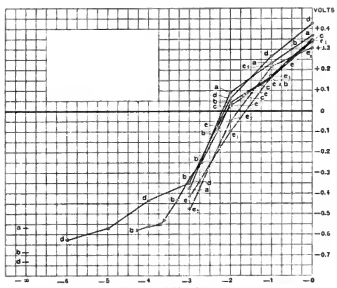


Fig. 103. Gold in KCy.
Die Abszissen sind die Werte von log M = log 10^n; die Ordinaten die Spannungen in Volt.
a) Defl.-Meth. T = 23° C. Christy. b) Defl.-Meth. T = 22° C. Christy. c) Defl.-Meth. T = 22° C. Christy. d) Null-Meth. T = 20° C. Christy. e) Null-Meth. T = 25° C. v. Oettingen.

Wenn die Goldkurven wie in der Figur 103 gezeichnet werden, so scheint das Gold dem logarithmischen Gesetz ebenso weit wie $\frac{M}{100}$ oder 0,065 prozentige KCy zu folgen. Ein bedeutendes Fallen des Potentials tritt ein nach meinen Versuchen zwischen $\frac{M}{100}$ und $\frac{M}{1000}$ oder bei 0,0065 % KCy, welche eine Zunahme des osmotischen Druckes aufweist, der wahrscheinlich einer zunehmenden Dissociation des Kalium - Goldcyanids zu verdanken ist. Dieser Punkt scheint wiederum ein kritischer Punkt in der Kurve zu sein, welche darüber hinaus flacher verläuft und dadurch eine Annäherung an einen konstanten Druck der Goldionen anzeigt.

Elektromotorische Kraft des Goldes in KCl und KHO.

Um die Wirkung des Kaliumcyanids in Bezug auf die Reduktion des osmotischen Drucks der Goldionen in der Lösung (gemäss der Nernst'schen Theorie) zu zeigen, füge ich die folgenden Versuche über die EMK des Goldes in Lösungen von KCl und KHO bei. Diese Resultate sind in Tabelle VI enthalten und in Fig. 104 graphisch dargestellt. In jedem dieser Fälle ist augenscheinlich eine sehr viel kleinere elektromotorische Kraft vorhanden. Besonders niedrig ist diese bei Chlorkalium. Nach der Nernst'schen Theorie ist der Lösungsdruck in jeder dieser Lösungen der gleiche; d. h. der Druck, unter welchem das Gold sich zu lösen strebt, ist genau derselbe (bei einer gegebenen Temperatur), gleichgültig, ob das Gold in Kaliumcyanid, Kaliumchlorid oder Kaliumhydroxyd eintaucht.

Tabelle VI.
EMK des Goldes in KCl u. KHO.

Curve	a	b
Notizbuch B 1, Seite	160	159
Datum	10. 8. 99	10. 8. 99
Widerstand in Ohm	30,000	30,000
Temperatur	19° C.	18,5° C.
Beobachter	Christy	Christy
EMK. (N. E. = — 0.560)	Volt	Volt
Auflösung	KCl	KHO
Konzentration:		
$\frac{M}{1}$	— 0,487	— 0,381
$\frac{M}{10}$	— 0,510	— 0,422
$\frac{M}{100}$	— 0,523	— 0,468
$\frac{M}{1.000}$	— 0,533	— 0,486
$\frac{M}{10.000}$	—	— 0,505
$\frac{M}{100.000}$	—	— 0,526
$\frac{M}{1,000,000}$	—	— 0,551

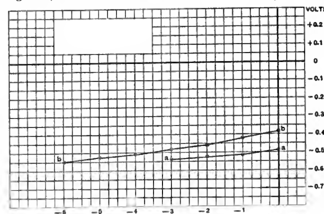


Fig. 104. EMK des Goldes in KCl u. KHO Lösungen.
a = KCl. Defl. T = 19° C. Christy. b = KHO. Defl. T = 18,5° C. Christy.
$x = \log M. \quad y = \pi = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

Die Anzahl der in jeder Lösung befindlichen Goldionen und daher der daraus hervorgehende osmotische Druck ist aber sehr verschieden. Nach dieser Theorie ist derselbe am geringsten in Kaliumcyanid, bedeutend grösser in Kaliumhydrat und am grössten in Kaliumchlorid. Folglich ändert sich die EMK umgekehrt wie p in dem Verhältnis log $\frac{P}{p}$.

Die Kurven verlaufen in beiden Fällen flacher und zeigen eine Annäherung an den konstanten osmotischen Druck für starke Lösungen.

Als einen Widerspruch gegen die vorhergehenden Resultate führe ich die Beobachtungen eines unparteiischen Forschers, Brandenberg[1]), an. Er führte eine Reihe von Versuchen mit Quecksilber in verschiedenen depolarisierenden Lösungen aus. Anstatt indessen Ostwald's Normalelektrode zu benutzen, verwandte er als Elektrode ein mit Quecksilbersulphat (anstatt des Chlorides bei Ostwald), bedecktes Quecksilber. Diese Elektrode wurde alsdann mittels eines ein in Lösung befindliches neutrales Salz enthaltenden Siphons mit einem Gefäss verbunden, das Quecksilber enthielt, welches mit den zu untersuchenden Lösungen bedeckt war.

Diese Lösungen, die er untersuchte, um die die Ionen vernichtende Kraft zu finden, oder die Kraft, um complexe Ionen mit Quecksilber zu bilden, waren: Kaliumsulfit, Kaliumcyanid, Kaliumsulfocyanat, Natriumhyposulfit, Kaliumferrocyanid und Chlorid.

(Fortsetzung folgt.)

[1]) Zeitschrift f. physikalische Chemie. XI. p. 570 etc.

REFERATE.

Gewinnung von Phosphor mittelst elektrischer Widerstandserhitzung. (Elektrotechn. Rdsch. 1901. 10, 100.)

Bisher wurde die Phosphorgewinnung aus Phosphaten in der Weise ausgeführt, dass man das mit geeigneten Reduktionsmitteln versetzte Ausgangsmaterial der Wirkung von Wärme in von aussen erhitzten Retorten aussetzte. Hierbei wird der Phosphor in Form von Dämpfen abgetrieben, welche in Vorlagen aufgefangen werden. Der zur vollständigen Entbindung des Phosphorgehaltes erforderliche Hitzegrad ist sehr hoch, und es wirkt seine Zufuhr von aussen durch die Wände der Retorten und Muffeln zerstörend auf letztere ein, indem sie auf eine höhere Temperatur als die Beschickung erhitzt werden müssen.

Zur Verbesserung des Verfahrens wurde vorgeschlagen, das phosphorhaltige Material zusammen mit Reduktionsmitteln in einem elektrischen Ofen gewöhnlicher Bauart zu erhitzen, d. h. in einem Ofen, in welchem der Strom zwischen zwei Kohlenelektroden übergeht, welche durch einen Zwischenraum von einander getrennt und mit der Beschickung bedeckt sind. Hierdurch wird der Angriff der Hitze in das Innere der Masse der Beschickung verlegt und somit die Ofenwandung nicht auf die erwähnte übermässige und zerstörende Temperatur erhitzt. Ausserdem kann bei dieser Methode die Ofenwandung unvergleichlich widerstandsfähiger gegen hohe Hitzegrade gemacht werden, als wie die notwendig relativ dünnen Wandungen von Mufeln oder Retorten. Dieses verbesserte Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass durch die stürmischen Aufwallungen und heftigen Erschütterungen, welche die eng lokalisierte Hitze des in Berührung mit geschmolzener Masse stehenden Lichtbogens hervorruft, Kohlenstaub in grösserer Menge mit den Phosphordämpfen in die Vorlage geht und den verdichteten Phosphor entsprechend verunreinigt. Es ist unausführbar, das Aufwallen in Wegfall zu bringen durch Anordnung der Elektroden oberhalb der Beschickung, weil alsdann die Kohlen einem so bedeutenden Abbrand unterliegen, dass der Prozess unausführbar wird. Ueberdies ist die Lokalisierung der Hitze des Lichtbogens eine solche, dass sie nicht in zweckdienlicher Weise zur Schmelzung durch Bestrahlung ausnutzbar ist.

Die vorliegende Neuerung der Electric Reduction Co. limited in London will die Vorteile festhalten, welche sich aus der Anwendung eines innerlich geheizten oder elektrischen Ofens ergeben, gleichzeitig aber die oben berührten, mit dem Lichtbogen verknüpften Nachteile vermeiden. Zu diesem Zwecke wird die phosphorhaltige Beschickung vermittels

eines im Ofenraum allseitig frei angeordneten Umsetzungswiderstandes mit Joule'scher Wärme bestrahlt. Hierdurch wird einerseits heftiges Aufwallen, andererseits Verunreinigung mit Kohlenstaub verhütet. Die Phosphordämpfe gelangen in so hoher Reinheit in die Vorlage, dass im allgemeinen eine Raffination des Phosphors nicht erforderlich ist. Auch wird wesentlich der ganze Phosphorgehalt der Beschickung gewonnen.

Der Ofen besteht aus einer Kammer, in deren genügend feuerfeste Wände solide Kohlenblöcke eingesetzt sind zum Anschluss der Leiter. Die Blöcke sind durch eine Kohlenstange in leitender Verbindung. Die Beschickung wird durch eine Oeffnung auf die Kammersohle gebracht, die Rückstände werden durch eine tiefer gelegene Oeffnung abgezogen, und die Phosphordämpfe gehen durch ein Rohr nach einer Vorlage. Nachdem die Kammer beschickt ist, leitet man durch die Kohlenstange Strom von solcher Stärke, dass die durch den Widerstand entwickelte Wärme, welche teils durch direkte Strahlung, teils durch Zurückstrahlung von der Ofenwandung und Decke zur Einwirkung auf die Beschickung gelangt, genügend hoch ist, um die Verflüchtigung des Phosphorgehaltes zu bewirken. Es wurde gefunden, dass es sich empfiehlt, eine Graphitstange anstatt einer Kohlenstange in die Blöcke einzusetzen; denn wenn auch die Kohlenstange durch die intensive Hitze in Graphit umgewandelt wird, so ist doch diese Umwandlung von einer so starken Zusammenziehung begleitet, dass die Stange leicht zerbricht. Dieses Verfahren eignet sich auch sehr gut zur Destillation unreinen Phosphors behufs dessen Reinigung. —*n.*

Neues galvanisches Element. (Elektrotechn. Anz. 1901. 16, 308.)

Die Columbus Elektrizitäts-Gesellschaft in Ludwigshafen a. Rh. giebt die Zusammenstellung eines Elementes bekannt, bei welchem Quecksilberchlorür als Depolarisator benutzt wird und welches sich gegenüber bekannten, Quecksilbersalze als Depolarisationsmittel aufweisenden Elementen durch grosse Beständigkeit und geringen inneren Widerstand auszeichnet. Ferner lässt sich das vorliegende Element als Trockenelement ausbilden. Die Vorzüge dieses Elementes sollen darauf beruhen, dass dem Quecksilberchlorür fein zerteilte Kohle und zum Binden der im Depolarisator auftretenden Säure ein neutralisierender Stoff, z. B. Kreide, zugesetzt wird. Der Zusatz von Kohle oder Graphit zu den Quecksilbersalzen behufs Verminderung des inneren Widerstandes ist an sich nicht neu. Bei dem Beaufils'schen Element ist z. B. schwefelsaures Quecksilberoxydul mit Graphit vermengt und mit Paraffin zusammengeschmolzen als negative Elektrode benutzt. Ein so gebildetes Element ist wegen der Löslichkeit des schwefelsauren Quecksilberoxyduls einerseits und wegen des hohen Widerstandes der mit Paraffin zusammengeschmolzenen Elektrode andererseits zur Abgabe nennenswerter konstanter Ströme nicht geeignet. Ferner ist ein Element bekannt geworden, bei dem ebenfalls ein Quecksilbersalz in Verbindung mit Kohle benutzt werden soll. Hier wird Quecksilberchlorid oder auch Quecksilberchlorür mit oder ohne zerkleinertem Braunstein oder zerkleinerter Kohle verwendet. Allein bei diesem Element tritt beim Betriebe durch die Reduktion des Quecksilberchlorürs freier Chlorwasserstoff auf, welcher die Haltbarkeit des Elementes stark beeinträchtigt. Bei dem vorliegenden Element wird diesen Misständen dadurch abgeholfen, dass Quecksilberchlorür ohne Zusatz von Braunstein mit reinem Graphitpulver innig vermengt und dieser Mischung zur Bindung des im Depolarisator auftretenden Chlorwasserstoffs Kreidepulver oder ähnlicher neutralisierender Stoff zugesetzt wird. Bei der Herstellung des Elementes verfährt man in der Weise, dass man eine Elektrode aus Kohle, Platin u. s. w. in ein mit dem Gemenge gefülltes Säckchen stellt. Als Erregerflüssigkeit benutzt man zweckmässig Chlorzinklösung und als Lösungselektrode Zink. Durch den Zusatz von Kreide wird eine nachteilige Einwirkung auf das Quecksilberchlorür nicht ausgeübt. Letzteres wird vollständig bis zur Erschöpfung des Elementes zu reinem Metall reduziert, sodass sich der innere Widerstand des Elementes eher erniedrigt, als erhöht. Dadurch, dass das reduzierte Quecksilber in sehr fein zerteiltem Zustande im Graphit eingeschlossen bleibt, kann das Element, ähnlich wie ein elektrischer Sammler, durch einen Ladestrom regeneriert werden. Ferner lässt sich das Element als dauerhaftes Trockenelement ausbilden. Die Spannung des Elementes beträgt 1,07 bis 1,1 Volt, und der innere Widerstand ist ungefähr demjenigen des Leclanché-Elementes gleich. Man kann bei konstanter Spannung dem Element selbst stärkere Ströme entnehmen, wie solche für Licht- und Kleinmotorenbetrieb erforderlich sind.

Klemmen für Elektroden in elektrischen Oefen. (Electrical World and Engineer 1901. Vol. 37, No. 26, S. 1115.)

Die Mitteilung betrifft Anordnungen für Kohlenelektroden, welche Alfred H. Cowles neuerdings patentiert worden sind. Bei offenen Oefen wird der Kohlenstab in einer Metallbüchse befestigt, die von einem wasserdichten Kasten überdeckt ist. Mittels eines Innenrohrs wird ein Wasserstrahl gegen den Teil der Kastenwand geworfen, welcher der Kohle am nächsten ist; durch ein Aussenrohr wird hierfür der Kasten im Betriebe beständig mit Wasser versorgt. Im geschlossenen Ofen ist die Kohlenelektrode durch eine Reihe von metallenen Zwischenpflöcken und Bolzen mit der metallischen Zuleitungsschiene verbunden, und das Ganze ist eingeschlossen in ein Blechrohr, welches über den Deckel des Ofens herausragt, aber davon isoliert ist; am

oberen Ende des Rohrs geht die Schiene durch eine Stopfbüchse. Die Elektrode wird eingestellt, indem man den Kohlenstab in seiner Metallscheide verschiebt. Um den Zutritt der heissen, schädlichen Ofengase zur Verbindungsstelle zwischen Elektrode und Leitungsschiene zu hindern, wird in das Blechrohr oberhalb des Kohlenstabes ein neutrales Gas, zweckmässig ein Kohlenwasserstoff, unter genügend starkem Druck hineingepresst. —z.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren und Vorrichtung zur Konservierung animalischer und vegetabilischer Substanzen im Vakuum mittelst Elektrizität. — Carl Paulitschky und Frau Rosa Paulitschky in Wien. — D. R. P. 117 667.

Das zu konservierende Fleisch, Gemüse oder dergl. wird im luftverdünnten Raum der Einwirkung schwacher, konstanter, gleichgerichteter elektrischer Ströme unterworfen. Die zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Vorrichtung besteht aus einem luftdicht verschliessbaren Behälter, in welchem gegen den übrigen Behälterraum durch Zwischenwände abgeschlossene Hohlräume angeordnet sind. Diese dienen zur Aufnahme von auswechselbaren elektrischen Batterien, galvanischen Elementen oder von mit Elektrolyten beliebiger bekannter Art durchtränkten Gipsgussmassen und der in diese Massen eingebetteten Elektroden. Die Pole sind durch die Zwischenwände hindurchgeführt und mit den in dem Behälter als Unterlage für die zu konservierenden Substanzen angeordneten Metallnetzen oder perforierten Blechen verbunden, so dass diese und hiermit die auf ihnen lagernden Substanzen von schwachen, konstanten, gleichgerichteten elektrischen Strömen durchflossen werden.

Verfahren zur Herstellung von negativen Polelektroden für elektrische Sammler. — Adolph Müller in Hagen i. W. — D. R. P. 118 088.

Der Elektrodenrahmen und der wirksame Elektrodenkörper werden gesondert hergestellt und zwar so, dass letzterer im ganzen oder an einzelnen Stellen etwas grösser als die Rahmenöffnung ist. Sodann wird der Elektrodenkörper mittelst einer geeigneten Presse in den Rahmen hineingepresst, wobei ein guter metallischer Kontakt zwischen jenem und dem Rahmen erhalten wird.

Vorrichtung zur Ueberwachung der Entladung von Sammlerbatterien. — Pope Manufacturing Company in Hartford, Conn., V. St. A. — D. R. P. 116 945.

Die Erfindung bezweckt, bei Sinken der Spannung unter eine bestimmte Grenze durch Signalabgabe oder selbstthätige Batterieausschaltung eine Sicherheitsvorrichtung auszulösen, um einer ferneren Erschöpfung der Batterie vorzubeugen. Bedingung hierbei ist, dass vorübergehender Spannungsabfall, wie er bei plötzlichen Ueberlastungen einzutreten pflegt, eine Auslösung der Vorrichtung nicht zur Folge hat.

Dies kann z. B. bei einem selbstthätigen Ausschalter, der unter der Differentialwirkung einer Spannungs- und Stromspule *d* bezw. *f* (Fig. 105) steht, dadurch erreicht werden, dass bei ausnahmsweiser Zunahme der Stromstärke eine elektromagnetische Verriegelung *g* der Schaltstange *e* vorgenommen wird, so dass dieser trotz gleichzeitigen Spannungsnachlasses in der Stromschlusslage gesperrt gehalten wird.

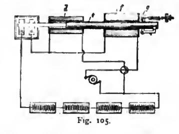


Fig. 105.

Eine Vorrichtung zu gleichem Zweck besteht aus einem vereinigten Strom- und Spannungszeiger *t* und *w* (Fig. 106). Die Anordnung ist so getroffen, dass die Skala des Spannungszeigers *w* durch den Schlitz *v* des Stromzeigers *t* nur dann sichtbar ist, wenn der Stromzeiger in der Normalstellung ist.

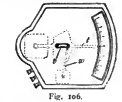


Fig. 106.

Ferner kann auch die Einrichtung so getroffen werden, dass ein Spannungszeiger durch einen von dem Hauptstrom beeinflussten Ausschalter zeitweilig unwirksam gemacht wird, um so die Beobachtung der Gefahrgrenze überflüssig zu machen.

Endlich kann auch ein Läutestromkreis durch Vermittlung zweier von der Spannung und Stromstärke beeinflusster Elektromagneten in der Weise kontrolliert

werden, dass, wenn die Spannung bis zur bestimmten Grenze abnimmt, der Signalstromkreis geschlossen, jedoch bei gleichzeitiger Erhöhung der Stromstärke unterbrochen gehalten wird.

Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen. — C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim. — D. R. P. 117007.

Das Verfahren zur Reduktion von Nitrokörpern zu den entsprechenden Aminen besteht darin, dass man die Nitrokörper in saurer Lösung unter gleichzeitiger Einleitung des elektrischen Stromes mittels einer indifferenten Elektrode und unter Zusatz eines Kupfer-, Eisen-, Chrom-, Blei-, Quecksilbersalzes oder der betreffenden Metallkomponenten in fein verteilter Form reduziert, so dass dabei entweder das verwendete Metall oder die entsprechende Wertigkeitsstufe des Metallions regeneriert wird je nach der grösseren oder geringeren elektrolytischen Lösungstension des Metalles.

Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von zähem, walzfähigem Nickel oder verwandten Metallen, sowie den Legierungen dieser Metalle. — Moritz Kugel in Berlin. — D. R. P. 117054.

Nach diesem Verfahren wird Elektrolytnickel in beliebig dicken Schichten so hergestellt, dass es bezüglich seiner mechanischen Eigenschaften durchaus dem Walznickel gleichwertig ist, dass demnach das sonst notwendige Umschmelzen, Walzen etc. in Fortfall kommen kann. Eine Nickelsalzlösung wird mit einer starken Mineralsäure versetzt, welche durch den Strom nicht in ihrer chemischen Zusammensetzung verändert wird. Ein solcher Säurezusatz ist bereits bekannt. Er macht aber im allgemeinen das Nickelbad unbrauchbar, da er ein sofortiges Abblättern des abgeschiedenen Metalles bewirkt. Wenn man aber vorher den Elektrolyten erhitzt und ihn auf einer Temperatur von über 30° hält, so gelingt es, das Ablösen des Nickelniederschlages zu verhindern und ein zähes, biegsames und dehnbares Nickel von homogener Struktur in jeder beliebigen Dicke abzuscheiden.

Verfahren zur Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff. — C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim. — D. R. P. 117129.

In den Anodenraum werden neben der zu oxydierenden Substanz bei Gegenwart einer Sauerstoffsäure Mangansalze eingeführt. Letztere binden intermediär den durch die Elektrolyse erzeugten Sauerstoff, um ihn in Form von chemisch reaktionsfähigem wieder abzugeben, wirken also als Sauerstoffüberträger.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. — Walter Löb in Bonn. D. R. P. 116467.

Das Verfahren zur elektrolytischen Darstellung der Benzidine besteht darin, dass man Nitrokörper in wässeriger Alkali- oder Alkalisalzlösung elektrolytisch in Azoxykörper verwandelt und letztere in saurer Lösung elektrolytisch weiter reduziert, wobei die aus der Azoxyphase direkt entstehende Hydrazophase sofort in die entsprechenden Benzidine umgelagert wird.

Es werden z. B. 10 Teile Nitrobenzol in 40 bis 60 Teilen einer 2- bis 4 proc. wässerigen Natronlauge oder in einer entsprechend konzentrierten Alkalisalzlösung suspendiert und unter der Thätigkeit eines Rührers, welcher die Kathode selbst bilden kann, unter Benutzung von Platin-, Nickel- oder Quecksilberkathoden mit Stromdichten bis ca. 10 Amp. pro 100 cm² bei einer Temperatur von 80 bis 100° bis zur Azoxystufe reduziert. Sodann lässt man 20 Teile Schwefelsäure in 50 Teilen Wasser zufliessen und reduziert bei gewöhnlicher Temperatur, bis alles Azoxybenzol in Benzidinsulfat verwandelt ist.

Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. — Charles Ernest Acker in Niagara Falls, Niagara Cty., New-York, V. St. A. — D. R. P. 117358*).

Das Aetzalkali soll durch Behandlung von durch feuerflüssige Elektrolyse hergestellten Legierungen aus Alkalimetallen und Schwermetallen (Blei) mit Dampf dargestellt werden. Der Dampf wird in ein beiderseitig mit dem zur Erzeugung der Alkalimetalllegierung dienenden elektrolytischen Behälter kommunizierendes Kanalsystem eingeleitet. Dabei wird die lebendige Kraft des Dampfes zur Erzeugung einer ununterbrochenen Zirkulation der geschmolzenen Legierung durch das Kanalsystem und zur Oxydation des in der Legierung

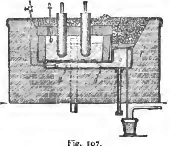


Fig. 107.

enthaltenen Alkalimetalles zu geschmolzenem, wasserfreiem Aetzalkali auf dem Wege durch das Kanalsystem nutzbar gemacht. Eine Ausführungsform dieses Verfahrens besteht darin, dass der Teil des Kanalsystems, in welchem die Oxydation des Alkalimetalles durch eingeblasenen Dampf stattfindet, in unmittelbarer Nachbarschaft des zur Erzeugung der Alkalimetalllegierung dienenden elektrolytischen Behälters angeordnet ist, um die bei der Verbindung von Alkalimetall und Sauerstoff frei werdende Verbindungswärme zur Erhaltung der Wärmeenergie des Verfahrens nutzbar zu machen. Die zur Durchführung dieses Verfahrens erforderliche Einrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Kanal *a*, in welchem die Bildung des Aetzalkalis stattfindet, unmittelbar unter der aus gut wärmeleitendem Material bestehenden Sohle des elektrolytischen Behälters *b* angeordnet ist. An seinem, der Eintrittsstelle des Dampfes und der Mündung in den elektrolytischen Behälter entgegengesetzten Ende mündet er in einen Scheidebehälter *c*. Hier scheidet sich das Aetzalkali von der Legierung. Der Scheidebehälter *c* steht durch Kanäle *d* mit demjenigen Ende des elektrolytischen Behälters in Verbindung, welches dem Mündungsende des Kanales *a* entgegengesetzt ist.

*) Vergl. diese Zeitschr. Heft 7 S. 142.

ALLGEMEINES.

Der erschöpfte Niagarafall(?) Wie man in London mehrfach die Befürchtung ausgesprochen hat, die Themse müsste durch den grossen Wasserverbrauch ausgetrocknet werden, so gerät man in Amerika jetzt in ähnliche Bedenken bezüglich des Niagarafalls. Es ist nicht nur die Ausnutzung der Wasserkraft zur Erzeugung von Elektrizität, sondern auch der Plan zum Bau verschiedener Kanäle, die den Amerikanern eine solche Sorge um ihr grösstes Naturwunder eingiebt. Es hat sich sogar schon ein »Ausschuss zur Erhaltung des Niagarafalls« gebildet, der neulich einen Bericht erstattet hat und darin die Aufforderung erlässt, dass der Staat gegen eine weitere Entziehung von Wasser einschreiten müsse. Unterdes hat die Gesellschaft zur Ausnutzung der Wasserkraft des Niagarafalls ihre zweite grosse Kraftübertragung von dem Falle nach der Stadt Buffalo, dem Platz der Panamerikanischen Ausstellung, fertig gestellt. Sie besitzt insofern ein besonderes Interesse, als die Leitungskabel aus Aluminium hergestellt sind. Der Strom wird in drei Phasen durch drei Kabel geleitet, die aus je 37 Drähten bestehen; die ältere Linie hatte 6 Kupferkabel aus je 19 Drähten. Ein Hauptvorteil liegt in dem weit geringeren Gewicht des Aluminiumkabels. Nach Vollendung der neuen Linie wird die Spannung des übermittelten Stromes von 11,000 auf 22,000 Volt gesteigert werden.

Schädliche Wirkung des galvanischen Stroms auf Kriegsschiffe ohne Berührung. In Livorno ist der merkwürdige Fall vorgekommen, dass einige hölzerne Yachten, die mit einer kupfernen Haut versehen waren, infolge der galvanischen Ströme die von den Kupferhäuten ausgingen, einen schädlichen Einfluss auf eiserne Schiffe ausübten. Der Hafenkapitän in Livorno hatte einen Prozess gegen mehrere solcher Yachten, deren Liegeplatz sich in der Nähe von Kriegsschiffen und anderen eisernen Schiffen befindet, angestrengt, um die Yachten aus der Nachbarschaft der Kriegsschiffe zu bringen. Dass die eisernen Schiffe wirklichen Schaden erlitten haben, der auf die erwähnte Ursache zurückzuführen ist, ging aus dem Prozess hervor, und das Gericht hat daher die Anordnung des Kapitäns über Entfernung der Yachten aus dem Hafen von Livorno durch seinen Gerichtsbeschluss bestätigt. Die galvanische Berührung soll in diesem Falle durch die Taue bewirkt worden sein, die an verschiedenen Bojen im Hafenbassin befestigt waren. Zu dieser Erklärung bemerkt jedoch »The Journal of the Franklin Institute«, sie sei ganz überflüssig, da Seewasser ein genügend guter elektrolytischer Leiter wäre.

Um eine Trockenbatterie wieder gebrauchsfähig zu machen, wenn sie verbraucht ist, genügt es, in deren Seiten und Boden eine Anzahl Löcher einzuschlagen. Am besten und einfachsten geschieht dies, indem man mittelst eines Hammers gewöhnliche Drahtstifte hineintreibt. Setzt man dann die Batterie in ein Gefäss mit angesäuertem Wasser, so wird sie ohne weiteres wieder Strom geben. Ein derartig behandeltes Element wird eine ebenso lange Lebensdauer haben wie ein neues Trockenelement. Will man eine ganze Batterie von Trockenelementen auf diese Weise erneuern, so muss man natürlich jedes einzelne Element für sich in ein Gefäss mit Flüssigkeit stellen. Benützt man für die Gefässe, welche die Flüssigkeit enthalten, solche, die den elektrischen Strom leiten, so hat man natürlich dafür Sorge zu tragen, dass sie unter einander isoliert sind.

Zukunft der Kohlenindustrie Chinas. Trotz der grossen Ausdehnung der chinesischen Kohlenfelder wird dort nur ein Kohlenbergwerk, die Kaiping-Mine, systematisch bearbeitet. Dieses Bergwerk liegt in der Provinz Tschili und ist mit Tientsin und Taku durch eine Eisenbahn verbunden. Es produziert eine sehr gute Kokskohle, welche im Durchschnitt nicht über 7 % Asche enthält, gegen 20 % bei der japanischen Kohle. In den ausgedehnten Kohlengebieten Chinas sind ausserdem zahlreiche einheimische Anlagen mit der Kohlenförderung beschäftigt, aber wenn auch die Gesamtausbeute derselben beträchtlich sein mag, so werden sie doch nur in primitivster Weise (meist an Abhängen von Hügeln) und nur so lange betrieben, bis der Grundwasserstand erreicht ist. Sie sind daher für den Handel von keiner Bedeutung und befriedigen nur den lokalen Bedarf. Obgleich bis jetzt die Stollen nicht tief in die Erde getrieben worden sind und die Kohle an der Erdoberfläche selten so gut ist, wie in tieferen Lagen, so ist doch durch Kohlenproben aus dem unteren Yangtsethal und den angrenzenden Bezirken festgestellt worden, dass sowohl Anthracit als auch bituminöse Kohle vorkommt, von denen die erstere Sorte nicht mehr als 1½ % Asche enthält. Ein Teil der bituminösen Kohlen ist für Kokereizwecke geeignet, ein anderer nicht, und zwischen beiden Sorten steht eine Varietät, welche mit Semi-Anthracit bezeichnet werden kann und ungefähr 10 % Asche enthält. Wahrscheinlich sind die chinesischen Anthracitfelder die grössten der Welt, während die Lager von bituminöser Kohle denjenigen der Vereinigten Staaten von Amerika wohl fast ebenbürtig sind.

Die Einfuhr von Kohlen nach China belief sich 1899 auf 859 370 Tonnen im Werte von 5 396 671 Taels. Hiervon kamen 610 564 Tonnen über den Hafen von Shanghai. Im Jahre 1898 betrug die Einfuhr von Kohlen 730 606 Tonnen, die 1899er Zunahme stellte sich demnach auf 128 764 Tonnen. Die Menge der in China selbst geförderten Kohlen betrug 1899 vermutlich nicht mehr als 500 000 Tonnen, und hiervon lieferte die Kaiping-Mine 112 245 Tonnen nach Shanghai. Grösstenteils wird in der Küstenschiffahrt und von ausländischen Dampfern japanische Kohle verwendet, welche dieselben meist selbst in Nagasaki einnehmen. Im letzten Winter und Frühjahr stellte sich die japanische Kohle in Shanghai auf 6 und 7 Taels die Tonne; jetzt steht der Preis etwas höher. Man hat berechnet, dass die bituminöse Kohle aus Mittelchina für weniger als 2 Taels die Tonne und Anthracit aus dem Yangtsethal zu 2 bis 3 Taels die Tonne nach Shanghai würde geliefert werden können.

Galvanisches Plattieren von Aluminium. Um Aluminium mit galvanischen Metallüberzügen zu versehen, behandelt man es in sauren und alkalischen Bädern, überzieht es mit einer Quecksilberamalgamschicht und setzt es alsdann dem galvanischen Prozesse aus. Die oberflächlich haftenden Verunreinigungen des Aluminiums verhindern aber eine vollkommene Vereinigung des Aluminiums mit den darauf abzulagernden Metallen. Nach dem neuen patentierten Verfahren von Ryan wird dieser Uebelstand dadurch beseitigt, dass man vor dem Amalgamieren das Aluminium mit Phosphorsäure behandelt, welche die Beseitigung der dem Metall eigentümlichen fettigen Oberfläche und anderer Verunreinigungen bewirkt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Nachrichten von Siemens & Halske. IV. Jahrgang. 1900.

Die bekannten Nachrichten der Firma Siemens & Halske sind wiederum in einem Bande zusammengeheftet erschienen, der ein wertvolles Material darstellt und der sicherlich in den weitesten Kreisen Interesse erregen dürfte. Wir wollen daher nicht verfehlen, unsere Leser darauf aufmerksam zu machen.

Förster, Fritz. Die elektrotechnische Praxis. Band II. **Elektrische Lampen und elektrische Anlagen.** Berlin 1901. Verlag von Louis Marcus. Preis geb. 6. M.

Dem auf Seite 88 dieses Jahrganges besprochenen 1. Bändchen dieses Werkes ist nun das 2. gefolgt, welches die elektrischen Lampen und elektrischen Anlagen behandelt. Dasselbe zeichnet sich durch klare Darstellung und durch grosse Uebersichtlichkeit in Anordnung des Stoffes vorteilhaft aus. Zahlreiche Illustrationen im Text und schematische Darstellungen insbesondere von Schaltungen erleichtern das Verständnis.

Blondel, A., Ingénieur des Ponts et Chaussées. **Moteurs synchrones à courants alternatifs.** Librairie Gauthier-Villars, Paris. Preis geh. 3 Frcs.

Der Verfasser behandelt in eingehenderer Weise, als es bisher geschehen ist, eine für Techniker ausserordentlich wichtige Frage, nämlich das Gebiet der Wechselströme in 10 Kapiteln in historischer, theoretischer und praktischer Beziehung und erleichtert das Eindringen in diese schwierige Theorie durch zahlreiche, allen verständliche Methoden graphisch. Das Werk verdient in jeder Beziehung Beachtung, und wir verfehlen nicht, unsere Leser darauf aufmerksam zu machen.

Ahrens, Dr. Felix B., Professor an der Universität zu Breslau. **Anleitung zur chemisch-technischen Analyse.** Stuttgart 1901, Verlag von Ferdinand Enke.

Der Verfasser hat in dem vorliegenden Werk die Analyse der hauptsächlichsten Produkte der technischen Chemie abgehandelt, und es ist ihm gelungen, in kurzer und dabei doch klarer und präciser Weise die hauptsächlichsten Punkte, welche bei der Analyse zu berücksichtigen sind, wiederzugeben. Das Werk wird in manchen Punkten für den Techniker selbst etwas zu kurz sein, da es für diesen doch eine reichere Auswahl von Methoden bringen müsste. Dagegen dürfte es sich für Studierende, die in das Wesen der chemisch-technischen Analyse eingeführt werden sollen, vorzüglich eignen, und wir empfehlen es daher für diesen Zweck aufs beste.

Ostwald, W. Analytische Chemie. 3. Auflage. Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig. Preis geh. M. 7.

Das nunmehr in 3. Auflage vorliegende Werk baut sich auf Grund der Ionen-Theorie auf und berücksichtigt in hervorragender Weise die physikalischen Eigenschaften der Stoffe. Es sind in demselben eine Reihe wertvoller Handgriffe und wichtiger Mittel für den Gebrauch im Laboratorium angegeben. Ob sich freilich der Schüler nach diesem Buche zu einem exakten Analytiker wird ausbilden können, mag dahin gestellt sein. Für die Erkennung der Metalle und für die Heranbildung wirklich guter Analytiker ist die fortwährend betonte und in den Vordergrund gerückte Ionen-Theorie absolut nebensächlich. Und da es sich bei Benutzung einer elementaren Abhandlung doch hauptsächlich um Studierende handeln wird, so können wir unser Bedenken über einen Lehrgang, der sich ausschliesslich auf ionen-theoretischer Behandlung aufbaut, nicht unterdrücken, und wir halten denselben für ein gewagtes Experiment. Unseres Erachtens nach müssen für den Analytiker, sei er nun ein fertig ausgebildeter oder ein erst Auszubildender, stets die Grundsätze des Vaters der Analyse, des unsterblichen Rose, massgebend bleiben.

Kohn, Rudolf. Versuche über eine elektrochemische Mikroskopie und ihre Anwendung auf Pflanzenphysiologie. Prag 1901. Druck von Heinrich Mercy Sohn. Selbstverlag.

Der Verfasser hat in diesem Heftchen zu zeigen versucht, dass sich die Galvanoplastik auf mikroskopischem Wege als ein wichtiges Hilfsmittel für die Mikrochemie verwenden lässt. Leider musste er seine äusserst interessanten Ausführungen vor ihrer Vollendung abbrechen, und dies ist auf das lebhafteste zu bedauern, da hier ein neues Gebiet eröffnet wird, das bei seinem ferneren Ausbau manche interessanten Ergebnisse zeitigen wird. Möge daher das vorliegende Heftchen Anregung zu neuen Versuchen geben.

Fischer, Dr. Ferdinand, Professor an der Universität Göttingen. **Die chemische Technologie der Brennstoffe.** II. Bd. Braunschweig 1901, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, Preis geh. 15,00 M.

Dem in Jahrgang IV, S. 44 unserer Zeitschrift besprochenen 1. Teil dieses Werkes ist nunmehr der 2. gefolgt. Derselbe behandelt die Technologie der Kohlen, sowie der aus ihnen dargestellten Feuerungsmaterialien, nebst die bei der Weiterverarbeitung entstehenden Nebenprodukte, von denen wir insbesondere das Ammoniak und das Benzol hervorheben wollen. Auch die verschiedenen zur Feuerung dienenden Gasarten, wie das Wassergas, das Mischgas, das Generatorgas, haben ihre eingehende Würdigung gefunden, und an dieselben anschliessend, sind die Generatorgasfeuerungen abgehandelt. Zahlreiche Tabellen, Analysenresultate u. s. w. sind in den Text eingefügt und erhöhen den Ueberblick. Ebenso ist das Werk reich mit Abbildungen und insbesondere mit technischen Plänen und Feuerungsanlagen von Kokereien ausgestattet, so dass dasselbe jedem, der sich für den vorliegenden Stoff interessiert, gewiss das bieten wird, was er von einem ausführlichen und guten Werke erwarten kann.

Jacobsen, Dr. Emil. Chemisch-technisches Repertorium. 39. Jahrgang. 1900. 2. Halbjahr. 1. Hälfte. Berlin 1901. R. Gaertner's Verlagsbuchhandlung.

GESCHÄFTLICHES.

Die neue Preisliste der Fabrik galvanischer Kohlen von **Dr. Albert Lessing** in **Nürnberg** ist erschienen und machen wir unsere Leser auf dieselbe, welche eine reiche Auswahl von Kohlentypen aller Art enthält, ganz besonders aufmerksam.

Für die Redaktion verantwortlich: I. V. Arthur Rahl, Charlottenburg. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Der Name Westinghouse ist eine Garantie.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. **Heft 9.** **1. Dezember 1901.**

ÜBER DEN ERSATZ DES MONONATRIUMSULFITS DURCH DINATRIUMSULFIT IN CYANKALISCHEN KUPFERBÄDERN.

Von *Dr. Armin Fischer.*

Das Bestreben der modernen Galvanostegie geht bekanntlich dahin, die galvanischen Bäder möglichst aus den wirksamen, der Elektrolyse direkt unterliegenden Verbindungen zusammenzusetzen; man vermeidet thunlichst, für vorbereitende Mischungen Zeit und Mühe zu opfern, oder durch Umsetzungen im Bade unerwünschte Nebenprodukte zu erhalten welche die Analyse und die spätere Regeneration bedeutend erschweren.

Dass jedoch in manchen Fallen mit dem Ersatz der Komponenten durch die resultierende Verbindung nicht der gleiche Effekt erreicht wird, hatte ich Gelegenheit anlässlich der Auswahl einer Badvorschrift für die Glanzverkupferung von Zink- und Eisenblechen zu sehen, und dürfte diese Beobachtung geeignet sein, weiteres Interesse zu erregen.

Für den gewünschten Zweck (Glanzverkupferung von Blechen) schien mir das von Pfanhauser in seinem vortrefflichen Werke »Elektroplattierung, Galvanoplastik etc.«, 4. Aufl., S. 332, angeführte Bad besonders geeignet, da es noch in dichteren Schichten glänzende Niederschläge liefert:

Bad I. (Pfanhauser)

$ND_{100} = 0{,}3$ A 1 Liter Wasser
$E = 2{,}7 - 3{,}2$ V 20 g Natriumsulfat, calc.
20 g Mononatriumsulfit
10 g Dinatriumkarbonat calc.
30 g Cyankupferkalium
1 g Cyankalium.

Dieses Bad verlangt als vorbereitende Manipulation die Einwirkung des Mononatriumsulfits auf das Dinatriumkarbonat, die der Gebrauchsanweisung zufolge in stark verdünnter Lösung, in nahezu der Gesamtwassermenge des Rezepts, erfolgt, und zwar unter Kohlensäureentwicklung:

$$2\,NaHSO_3 + Na_2CO_3 = 2\,Na_2SO_3 + CO_2 + H_2O$$

Die in der Badvorschrift vorhandenen 10 g Dinatriumkarbonat genügen gerade zur Zersetzung durch die vorgesehenen 20 g Mononatriumsulfit, um schliesslich bei vollständiger Einwirkung 24 g Dinatriumsulfit zu liefern; ich ersetzte deshalb, um die Badherstellung zu vereinfachen und die lästige Kohlensäureentwicklung zu vermeiden, die erstgenannten beiden Salze durch die äquivalente Menge, das sind 24 g calc. Dinatriumsulfit.

Zu meinem nicht geringen Erstaunen konnte ich mit einem derart hergestellten Bad, das doch allen Voraussetzungen nach mit dem Originalbad I ganz gleich zusammengesetzt sein sollte, weder auf Zink, noch auf Eisen die schönen, blanken Niederschläge erzielen; trotz gleicher Stromdichten, gleicher Elektrodenentfernungen etc., kurz trotz ganz gleicher Verhältnisse erhielt ich nur matte, häufig streifige und fleckige Niederschläge.

Mehrfache Wiederholung der Versuche, Zugabe von Natriumkarbonat, Vermehrung der Cyankaliummenge etc. hatten keinen Erfolg. Da führte mich die bei der Herstellung des Pfanhauser'schen Bades gemachte Beobachtung, dass trotz der vorhergegangenen Einwirkung von Mononatriumsulfit auf Dinatriumkarbonat beim Zufügen der Cyankaliumlösung ein geringer Blausäuregeruch wahrnehmenbar war, auf den Weg zur Abstellung des Uebelstandes; ich schloss aus dieser geringen Blausäureentwicklung, dass die Einwirkung der beiden Salze aufeinander in der beträchtlichen Verdünnung, wie sie die Vorschrift verlangt, keine vollständige ist, sondern dass noch unverändertes Mononatriumsulfit vorhanden bleibt, das später bei der Cyankaliumzugabe Blausäure freimacht.

Ich fügte deshalb zu dem durch Zusatz von 24 g calc. Dinatriumsulfit, statt des Mononatriumsulfits und Natriumkarbonats, hergestellten Bade geringe Mengen von Mononatriumsulfit und erzielte damit die gewünschte Wirkung: die nunmehr erhaltenen Niederschläge waren blank und feurig.

Nach mehrfachen Versuchen kam ich zu folgender Badformel, die wegen der Einfachheit der Badherstellung, wegen des brillanten Niederschlages, auch in dichteren Schichten, und wegen des schönen Kupfertones besonders zu empfehlen ist:

Bad II.

1 Liter Wasser

20 g Dinatriumulfit, calc.	gemeinsam gelöst
6 g Mononatriumsulfit	in einem Teile
20 g Natriumsulfat, calc.	der Wassermenge.
30 g Cyankupferkalium	gemeinsam gelöst
2 g Cyankalium	in einem Teile der Wassermenge.

$ND_{100} = 0,3 - 0,4$ A bei $2 - 2,5$ V und 15 cm Elektrodenentfernung.

Dieses Bad zeichnet sich auch durch sehr gutes Streuungsvermögen aus.

Eine ähnliche Wirkung, wie durch Zusatz von etwas Mononatriumsulfit konnte ich auch durch Zufügen von etwa 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure in 10facher Verdünnung zu einem nur mittels Binatriumsulfit hergestellten Bad I erreichen; auch hier war natürlich Blausäuregeruch bemerkbar. Selbstverständlich ist ein solcher Zusatz für die Praxis nicht zu empfehlen. — Aehnliche Verhältnisse dürften sich wohl bei Messing- und Goldbädern ergeben.

Wien.

Laborat. der elektrochem. Plattieranstalt

J. Gasterstaedt.

DAS ELEKTROCHEMISCHE LABORATORIUM AN DER UNIVERSITÄT VON PENNSYLVANIA.

An der Universität von Pennsylvania wurden die ersten elektrochemischen Untersuchungen im Jahre 1878 ausgeführt. Sie bestanden in Niederschlägen von Cadmium aus seinen Salzen; auch in der Trennung dieses Metalls von Kupfer und in dem Niederschlagen von Uran als Protesespuioxyd. Seit jener Zeit wurden zahlreiche andere Methoden ersonnen. Das praktische Arbeiten ist sehr ausgedehnt und in den für noch studierende und bereits promovierte Chemiker bestimmten Instruktionskursus aufgenommen worden.

Die elektrische Energie wurde anfangs aus verschiedenen Typen von Primärbatterieen gewonnen; aber als das Verlangen nach starken und konstanten Strömen wuchs, wurden zu Beginn des Jahres 1888 mehrere Akkumulatoren der Julien-Type eingeführt und ständig bis 1895 benutzt, wo die Ausrüstung vergrössert wurde durch Hinzufügung von 12 Chlorid-Akkumulatoren (Type E), die mit einem Stöpfelschaltbrett verbunden waren, durch welches eine beliebige Anzahl von Zellen hintereinander oder parallel geschaltet und mit irgend einer von drei Reihen, welche passend an einen Arbeitstisch angebracht waren, verbunden werden konnten. Die Einrichtung des Schaltbrettes mit seinen Verbindungen ist aus Fig. 108

deutlich ersichtlich. Die mit Zahlen und Buchstaben versehenen Quadrate bezeichnen Messingklötze, die auf einer Hartgummiplatte montiert sind, die punktierten Linien deuten die an der Rückseite befindlichen elektrischen Verbindungen an. Es waren dadurch für drei Studierende Vorkehrungen getroffen.

Die mit *P* bezeichneten Messingklötze sind jeder mit dem positiven Pol einer Akkumulatorzelle verbunden; diese Zellen sind in der Figur mit *A*, *B*, *C* u. s. w. markiert. Die negativen Pole sind je mit zwei Klötzen *N* verbunden. Die obere, mit 1 numerierte Reihe Klötze sind miteinander verbunden und könnten, wenn man nicht an Material sparen will, aus einem Streifen hergestellt werden. Diese Reihe ist mit der positiven Leitung verbunden, welche zum Anschluss No. 1 an dem Schreibtisch führt.

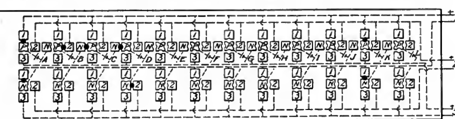


Fig. 108. Altes Schaltbrett.

Die negative Leitung zu eben diesem Anschluss ist mit der unteren Reihe von Klötzen verbunden, die mit 1 bezeichnet sind. Wenn also jemand am Anschluss 1 die beiden Zellen *A* und *K* in Parallelschaltung zu benutzen wünschte, so hatte er nur nötig, je zwischen die zu *A* und *K* gehörigen Blöcke *P* und die entsprechenden Blöcke 1 der oberen Reihe Stöpsel einzusetzen, ebenso zwischen die Blöcke *N* von *A* und *K* und die untere Reihe der Blöcke 1. In gleicher Weise ist die obere, mit 2 nummerierte Reihe Klötze mit der positiven, zum Anschluss No. 2 führenden Leitung verbunden, und die untere, mit 2 numerierte Reihe Klötze mit der negativen Leitung, die zu diesem Anschluss führt. Ebenso verhält es sich mit den Blöcken 3. Wie man weiter sieht, befindet sich je einer der zwei vorerwähnten Klötze *N* in derselben Reihe mit den Klötzen *P*, und dieser *N*-Block einer Zelle grenzt an einen *P*-Block ihrer Nachbarzelle. Dies ist für den Zweck einer Hintereinanderschaltung von Zellen vorgesehen.

Gesetzt den Fall, der Arbeitende am Anschluss No. 2 wünscht die Zellen *B*, *C* und *D* in Serienschaltung zu benutzen, so hatte er den *P*-Block der Zelle *B* mit 2, den *P*-Block von *C* mit dem *N*-Block von *B*, den *P*-Block von *D* mit dem *N*-Block von *C*, endlich den *N*-Block von *D* mit seinem Nachbarblock 2 zu verbinden.

Daneben konnte der Arbeitende am Anschluss 3 das Schaltbrett so stöpseln, dass er die Zellen *E*, *F*, *G*, *H*, *I*, *J* je nach Bedarf alle in Parallelschaltung oder in drei parallelgeschalteten Gruppen von je zwei hintereinandergeschalteten Zellen oder in zwei parallelgeschalteten Gruppen von je drei hintereinandergeschalteten Zellen oder sämtlich in Hintereinanderschaltung benutzte.

Die Zellen wurden (gewöhnlich nachts) geladen, indem man vermittelst eines kleinen Schalthebels, der zweckmässig neben dem Arbeitstisch angebracht war, den Stromkreis No. 1 an den 110-Volt-Beleuchtungsstromkreis anschloss. In diesem Ladestromkreis wurde der Strom nach Erfordernis durch vorgeschaltete Glühlampen reguliert. Die Zellen waren alle in Serie an die Leitungen No. 1 angeschlossen. Durch die Verbindung mit den Leitungen No. 1 wurde es auch ermöglicht, den 110-Volt-Strom für elektrolytische Zwecke zu benutzen, wenn die Bäder so hohen Widerstand hatten, dass die 12 hintereinandergeschalteten Zellen nicht ausreichten. Es wurden tragbare Widerstände angeschafft, welche aus hölzernen Rahmen bestanden, die auf kleinen eisernen Füssen montiert waren und Wicklungen aus Neusilberdraht hatten, die an beiden Seiten zwischen Messingplatten gespannt waren. Es gab 16 Paare Wicklungen eines Widerstandes und zehn Paare von $^1/_{10}$ dieses Widerstandes, alle in Serie verbunden zwischen zwei Klemmen und so angeordnet, dass jede Anzahl von Wicklungen beider Klassen vermittelst zweier Stöpsel kurz geschlossen werden konnte. Auf diese

Weise war es möglich, den Widerstand in kleinen Abstufungen zu ändern. Ein Drittel Stöpsel diente dazu, bei einer Aenderung des Widerstandes der Notwendigkeit, den Stromkreis zu öffnen, vorzubeugen. Die Messinstrumente waren tragbare Apparate von Weston und Hartmann & Braun. Diese ganze elektrische Ausrüstung war ganz ausreichend und wurde später verdoppelt. Sie hatte indes viele Mängel. Zum Beispiel war es möglich, Zellen gleichzeitig parallel und hintereinander zu verbinden, und ein Student zog es manchmal vor, Schaltungen aufs Geratewohl zu machen, anstatt das ganze Schema durchzuarbeiten und kennen zu lernen. Und selbst wenn er es verstand, waren die Möglichkeiten, eine falsche Verbindung zu machen, zu gross wegen der verwirrend wirkenden grossen Zahl von Blöcken an den Schaltbrettern. Die Widerstandsgestelle hatten den Fehler, dass der Neusilberdraht bald so zerfressen wurde, dass er brach. Der Ersatz der Wicklungen durch verzinnte Stahldrähte zeigte sich als eine geringe oder gar keine Verbesserung. Auch waren die tragbaren Instrumente in Gefahr, durch Verschüttung von Lösungen beschädigt zu werden, und sie erfuhren zuweilen besonders grobe Behandlung, welche ihre Brauchbarkeit bald verminderte.

Aus diesen Gründen und wegen der wachsenden Nachfrage nach Unterricht in der Elektrochemie entschied man sich endlich,

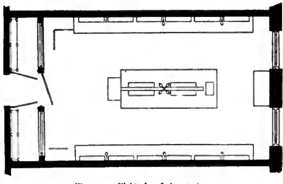


Fig. 109. Elektrolyt. Laboratorium.

ein Laboratorium einzurichten, welches hinreichenden Platz für 18 Studierende bot. Man bemühte sich auch, die Mängel der früheren Einrichtung nach Möglichkeit zu vermeiden. Wie leicht ersichtlich ist, würde die Komplikation noch unendlich schlimmer geworden sein, wenn die Zahl der Anschlüsse auf 18 und die Zahl der Zellen auf 50 vermehrt worden wäre, und deshalb musste eine gänzlich verschiedene Anordnung des Schaltbretts ersonnen werden. Der einzig verfügbare Raum, den Fig. 109 zeigt, hatte 4,57 m × 7,92 m Fläche, und es wurde bald klar, dass er für nicht mehr als 16 Studierende passen würde, wobei jedem einzelnen 0,915 m × 0,508 m Tischfläche gegeben wurde.

Man entschied sich bei dieser Installation für Akkumulatoren wegen ihrer Constantheit. Die in Gebrauch befindlichen haben eine Kapazität von 120 Ampèrestunden mit einer Entladungsstromstärke von normal 15 Ampère, maximal 30 Ampère. Zwei Gruppen von je 24 Zellen wurden in den aus der Figur ersichtlichen Nebenräumen aufgestellt. Sie speisen die betreffenden Seiten des Saales. Sie sind in Gerüsten mit je vier Fächern aufgestellt: je sechs Zellen in einem Fache. Jedes Brett ist sorgfältig paraffiniert, und rings um die Glasgefässe befindet sich eine halbzolldicke Quarzschicht.

Es sind drei Schaltbretter vorhanden, zwei davon kontrollieren die je 6 Arbeitsplätze an den bezüglichen Seiten des Saales, das dritte die vier Plätze in der Mitte.

Das Schaltbrett an der Ostseite des Saales besteht aus einer zolldicken Platte aus emailliertem Schiefer von 0,600 m × 0,862 m Fläche. Es enthält für jeden der sechs zu kontrollierenden Anschlüsse einen Kreis von 24 Kontaktknöpfen und hat zwei federnde Hebel, die, von einander isoliert und um einen gemeinsamen Mittelpunkt beweglich,

darüber hinweggleiten. Die Kontaktklötze sind fortlaufend nummeriert von 0 bis 24, und ein Anschlag ist vorgesehen, um ein Drehen der Hebel über hinweg zu verhindern. Zelle No. 1 ist in jedem der sechs Schaltkreise zwischen die Klötze 0 und 1 geschaltet, Zelle No. 2 zwischen die Klötze 1 und 2 und so fort die übrigen der 24 Zellen dieser Gruppe, so dass alle mit gleichen Nummern bezeichneten Klötze an dem einen Schaltbrett miteinander leitend verbunden sind und nur eine einzelne Leitung von den sechs gleichnumerierten Knöpfen zu der Verbindungsstelle zwischen zwei Zellen führt. In dieser Leitung ist die übliche Schmelzsicherung angebracht. Die Schaltkreise sind fortlaufend mit den Buchstaben *A*, *B*, *C* u. s. w. bezeichnet in Uebereinstimmung mit den Buchstaben an den zu kontrollierenden Anschlüssen bezw. Arbeitsplätzen.

Braucht zum Beispiel der Arbeitende am Anschluss *E* zwei Zellen, so geht er zu diesem Schaltbrett, und wenn er findet, dass die Zellen von der zwölften an nicht in einem der Schaltkreise benutzt werden, so stellt er einen seiner Hebel auf Kontaktknopf 12 und den anderen auf Knopf 14. Auf diese Weise ist die Möglichkeit für die Arbeitenden, etwas Verkehrtes zu thun oder sich gegenseitig ins Gehege zu kommen, sehr gering, da gar keine Notwendigkeit vorliegt, die gleichen Zellen zu benutzen und man mit einem Blick übersehen kann, welche Zellen in Verwendung sind. Fig. 110 zeigt schematisch die elektrischen Verbindungen eines dieser Schaltkreise mit den Zellen und den Anschlüssen an den Ar-

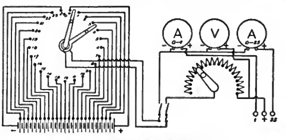


Fig. 110. Schaltungen mit dem Arbeitstisch.

beitstischen. Die Hebel selbst sind, um Kurzschluss der Zellen zu verhüten, an ihren äusseren Enden zu schmal, als dass sie von einem Kontaktklotz zum nächsten herüberreichten. Um indes zu verhindern, dass die Hebel zwischen die Klötze herunterfallen und mit einander in Kontakt kommen, sind sie an jeder Seite mit Ansätzen aus Fiber versehen.

Das Schaltbrett an der westlichen Wand ist genau dem eben beschriebenen gleich; es enthält die Schaltkreise *G*, *H*, *J*, *K*, *L*, *M*, während das dritte, welches die vier Anschlüsse an den Mitteltisch kontrolliert, nur eine Fläche von 0,609 m im Quadrat, aber 26 Kontaktklötze in jedem Schaltkreise hat. Sie sind numeriert 0, 24, 25, 26 u. s. w. bis 48. Zwischen die beiden Klötze 0 und 24 sind die Zellen der Gruppe an der Ostseite des Saales geschaltet, zwischen die Klötze 24 und 25 Zelle No. 1 von der Westseite, Zelle No. 2 zwischen 25 und 26 u. s. w. Diese Anordnung verbindet die beiden Zellengruppen in Serie und gestattet an dem Mitteltische bei Bedarf die Benutzung bis zu 48 Zellen.

Es ist keine Einrichtung vorgesehen, um Zellen parallel zu schalten. Dies ist nicht notwendig, da der Maximalentladestrom der Zellen den zu berücksichtigenden grössten Strombedarf übersteigt. Alle Metallteile an der Rückseite des Schaltbrettes, ebenso die blanken Enden der Drähte sind, um ein Zerfressen derselben zu verhüten, vollkommen mit einem Ueberzug bestrichen; aus demselben Grunde sind die Metallteile an der Vorderseite sorgfältig lackiert. Die Oberfläche der Kontaktklötze kann leicht mit feinem Sandpapier metallisch rein gemacht werden.

Als Messinstrumente wurden nach einiger Ueberlegung solche der Schaltbretttype gewählt. Obgleich dies die Beschaffung von wenigstens einem Drittel mehr Instrumenten bedingte, so waren dennoch die Anfangskosten erheblich geringer, als wenn tragbare Apparate beschafft worden wären, und die Erfahrung mit tragbaren Instrumenten

bat zu dem Glauben geführt, dass mit Schalthrettinstrumenten von guter Form sich eine grössere Genauigkeit erreichen lasst, wenn nicht sofort, so doch sicherlich nach sechs Monaten des Gebrauchs.

Jeder Anschluss ist mit einem Ausschalter mit Schmelzsicherung, einem Voltmeter, zwei Ampèremetern, einem Rheostat und einem Brett mit den Endklemmen versehen. Ihre Schaltung ist in Fig. 110 schematisch dargestellt. Die positive Leitung führt nach Passieren des veränderlichen Widerstandes direkt zur positiven Klemme. Der von der negativen Klemme kommende Draht geht zu dem Ampèremeter für niedrige Stromstärken und von dort zu der negativen Seite des Ausschalters, während die mit 25 bezeichnete negative Klemme mit demselben Ausschalterpol verbunden ist, aber durch das Ampèremeter für grosse Stromstärken. Die Anode der elektrolytischen Zelle wird daher immer mit der Mittelklemme verbunden, die Kathode entweder mit Klemme 1 oder mit 25, je nach der Starke des gewünschten Stromes, der durch die Zelle hindurchgehen soll. Das Voltmeter, dessen Schaltung Fig. 110 zeigt, misst die Potentialdifferenzen an den Polen der Zelle, abgesehen von dem geringen, durch die Ampèremeter verursachten Spannungsabfall.

Die Voltmeter an der Seite des Raumes haben Skalen von 0 bis 50, die in $^1/_2$ Volt geteilt sind. Die Skalen der Voltmeter an dem Mitteltisch gehen von 0 bis 120.

Die Skalen der Ampèremeter mit Gradeinteilung von 0 bis 1 Ampère sind in $^1/_{100}$ geteilt, diejenigen mit Ablesung von 0 bis 25 sind in $^1/_5$ Ampère geteilt.

Die drei Instrumente sind nebeneinander an einem eichenen Wandbrett montiert, das sich über die ganze Länge des Raumes erstreckt, und mit einem luftdichten Kasten bedeckt, dessen Vorderseite aus Glas ist. Diese Kästen haben weder Thüren noch eine Rückseite, sondern sind einfach auf das Wandbrett mit einer dicken Filzzwischenschicht, die die Fuge bildet, geschraubt. Die Drähte sind in Hartgummirohren herausgeführt, die an ihren äusseren Enden durch Isolierband verklebt sind. Als Rheostaten sind solche von der emaillierten Type gewählt worden, weil diese für Dämpfe unzugänglich sind. Sie haben einen Gesamtwiderstand von 172 Ohm, der in 51 Stufen so geteilt ist, dass deren Widerstände eine geometrische Reibe bilden. Die erste Stufe und die Summe aller Stufen sind in Uebereinstimmung mit den bekannten Angaben über die Widerstände der für die Arbeiten nach dem alten System bestimmten Bader gewählt worden.

Die Leitungen, sowohl in den Batterieräumen als in dem eigentlichen Laboratorium, sind mit Gummi bewickelt; diejenigen in dem Laboratorium sind ferner in eichenem Verschlag eingeschlossen, allerdings mehr zum guten Schein als zum Schutze. Die ganze Installation wie die anderen Einrichtungsgegenstände des Raumes haben ein sehr sauberes und vollkommenes Aussehen.

Die Aufgaben, mit denen sich die Studenten in diesem Laboratorium zu beschäftigen haben, betreffen das Studium des Einflusses von Stromdichte und Konzentration auf den Verlauf chemischer Reaktionen, die Anwendung der Gasanalyse auf das Studium der letzteren (bei der Bildung von Hypochloriten und Chloraten), Ionenüberführung (bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure und Natriumhydroxyd) mit einem Diaphragma, Bildung von Ueberschwefelsäure (Einfluss von Konzentration, Stromdichte, Temperatur), Metallniederschläge mit löslichen und unlöslichen Anoden, die Einführung von Hilfsreaktionen, Versuche mit mehrpoligen Elektroden, die Bestimmung und Ausscheidung der Metalle, Elektrolyse einer Reihe organischer Verbindungen (Reduktion und Synthese) u. s. w.

In einem dicht dabei befindlichen zweiten Raum sind auch Vorkehrungen getroffen für Arbeiten mit hohen Temperaturen. Es werden hierfür 1 Moissan- und zwei Borchers-Oefen benutzt. Sie stehen in direkter Verbindung mit einer 50 H. P.-Dynamo und sind mit genügendem Widerstand sowie mit Messinstrumenten ausgerüstet. Sie finden Verwendung bei der Reduktion von Oxyden, der Elektrolyse von feuerbeständigen Salzen, der Herstellung von Legierungen u. s. w. R.

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy*. (Fortsetzung.)

Tabelle VII. E. M. K. des Silbers in KCy.

Curve	a	b	c	d
Notizbuch B.1. Seite	71	170	Veröffentl.	Veröffentl.
Datum	20. 8. 96	19. 8. 99	Jan. 99	Jan. 99
Methode	Deflekt.	Null	Null	Null
Widerstand in Ohm	100,000	—	—	—
Temperatur	23° C.	19° C.	25° C.	25° C.
Beobachter	Christy	Christy	Von Oettingen	Von Oettingen
EMK(N.E. = −0,56)	Volt	Volt	Volt	Volt
Konzentration KCy:				
$\frac{M}{1}$	+ 0,326	+ 0,345	+ 0,340	+ 0,306
$\frac{M}{10}$	+ 0,152	+ 0,194	+ 0,180	+ 0,218
$\frac{M}{100}$	— 0,054	+ 0,058	— 0,092	— 0,156
$\frac{M}{1,000}$	— 0,360	— 0,308	— 0,414	— 0,474
$\frac{M}{10,000}$	—	— 0,417	—	—
$\frac{M}{100,000}$	—	— 0,457	—	—
$\frac{M}{1,000,000}$	—	— 0,498	—	—
$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	— 0,572	—	—	—

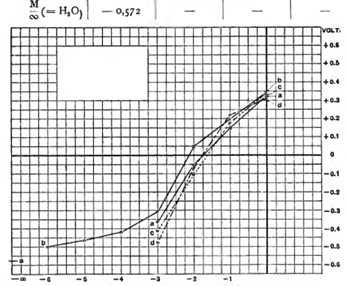


Fig. 111. EMK des Silbers in KCy.

a. Defl. T = 23° C Christy c. Null. T = 25° C v. Oettingen x = log M

b. Null. T = 99° C Christy d. Null. T = 25° C v. Oettingen $y = \pi = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

Tabelle VIII.
EMK des Bleies in KCy.

Kurve	a	b	c
Notizbuch B.1, Seite	68	183	Veröffentlicht
Datum	20. 10. 99	2. 9. 99	Februar 99
Methode	Deflekt	Null	Null
Widerstand in Ohm	100,000	—	—
Temperatur	23° C.	18° C.	25° C.
Beobachter	Christy	Christy	Von Oettingen
EMK (N. E. = — 0.56)	Volt	Volt	Volt
Konzentration KCy:			
$\frac{M}{1}$	+0.125	+0.200	+0.164 konst.
$\frac{M}{10}$	+0.050	+0.158	+0.128 »
$\frac{M}{100}$	+0.006	+0.112	+0.120 »
$\frac{M}{1,000}$	—	+0.070	+0.120 »
$\frac{M}{10,000}$	—	+0.046	—
$\frac{M}{100,000}$	—	+0.040	—
$\frac{M}{1,000,000}$	—	+0.040	—
$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	—	+0.040	—

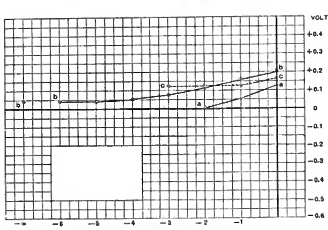


Fig. 112. EMK des Bleies in KCy.

a. Defl. T = 23° C Christy
b. Null. T = 18° C Christy
c. Null. T = 25° C v. Oettingen

x = log M

$y = \pi = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

Tabelle IX. EMK des Quecksilbers in KCy.

Kurve	a	b	c	d	e
Notizbuch B. 1, Seite	67	184	184	Veröffentlicht	Veröffentlicht
Datum	19. 10. 96	2. 9. 99	2. 9. 99	Februar 99	Februar 99
Methode	Deflekt	Null	Deflekt	Null	Null
Widerstand in Ohm	100,000	—	100,000	—	—
Temperatur	23° C.	18° C.	18° C.	25° C.	25° C.
Beobachter	Christy	Christy	Christy	Von Oettingen	Von Oettingen
EMK (N. E. = −0.560)	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
Konzentration KCy:					
$\frac{M}{1}$	+0.091	+0.154	+0.032	+0.162	+0.200
$\frac{M}{10}$	+0.010	+0.047	−0.073	+0.008	+0.024
$\frac{M}{100}$	+0.115	−0.043	−0.176	−0.056	—
$\frac{M}{1,000}$	—	−0.193	−0,309	—	—
$\frac{M}{10,000}$	—	−0.560	−0.545	—	—
$\frac{M}{100,000}$	—	−0.664	−0.594	—	—
$\frac{M}{1,000,000}$	—	−0.705	−0.634	—	—
$\frac{M}{\infty}$ ($=H_2O$)	—	−0.735	−0.640	—	—

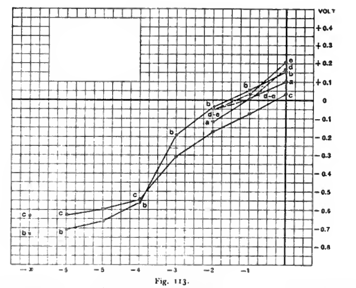


Fig. 113.

a. Defl. T. 23° C Christy
b. Null. T. 18° C Christy
c. Defl. T. 18° C Christy
d. Null. T. 25° C v. Oettingen
e. Null. T. 25° C v. Oettingen
$x = \log M$

$y = \pi = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

Da er nicht dieselben Stärken benutzte, welche ich für am geeignetsten halte, musste ich bei der graphischen Darstellung der Resultate diese auf das Null-Potential*) reduzieren und sie für die von mir angewandten Stärken interpolieren.

Die so erhaltenen Resultate habe ich mit den von Professor v. Oettingen und den meinigen mittels der Normal-Elektrode erhaltenen Resultaten verglichen.

Die von uns für Kaliumcyanid erhaltenen Resultate sind höher als diejenigen Brandenberg's, zeigen aber, dass die Kurven von derselben allgemeinen Natur sind. Sie sind in Fig. 17 dargestellt.

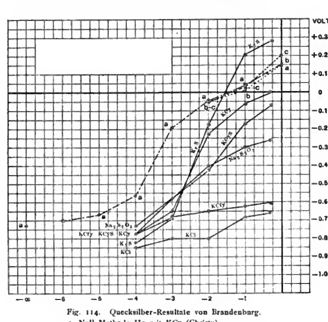


Fig. 114. Quecksilber-Resultate von Brandenburg.
a. Null Methode Hg mit KCy (Christy)
b—c. Null Methode Hg mit KCy (v. Oettingen)
$x = \log M$
$y = \pi = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

Um die Natur der zwischen den EMK der verschiedenen Metalle bestehenden Beziehungen klarer zu zeigen, habe ich aus den für jedes Metall gezeichneten Kurven das herausgenommen, was als die wahrscheinlichsten Werte für jedes Metall erschien. Diese Resultate sind in Tabelle XI enthalten und in Fig. 19 graphisch dargestellt.

Alle Kurven zeigen kritische Punkte bei $\log M = -2$, -3 oder -4. Die meisten haben die grösste Inflektion bei $\log M = -3$. In der That scheinen die meisten derselben bei diesem Punkte ihren Charakter zu ändern. — Nach der Nernst - Ostwald'schen Theorie könnte man dies durch die Annahme erklären, dass etwa unter $\frac{M}{1000}$ KCy die Dissociation des kompletten Ions, welches das in Frage kommende Metall enthält, praktisch vollkommen ist, so dass der osmotische Druck p der gegebenen Metallionen in den verdünnten Lösungen unter diesem Punkt praktisch konstant wird, desgl. dass, da das Verhältnis $\frac{P}{p}$ beinahe konstant ist, auch sein Logarithmus und daher auch die Spannung fast konstant wird, wie in der Figur gezeigt ist.

*) Unter der Annahme, dass $\frac{Hg}{Hg\,SO_4}$ ein Potential von $-0{,}98$ anstatt $-0{,}560$ für $\frac{Hg}{Hg_2\,Cl_2}$

Tabelle X. EMK des Eisens in KCy.

Kurve	a	b	c	d	e
Notizbuch B. 1, Seite	68	182	180	Veröffentlicht	Veröffentlicht
Datum	21. 10. 96	1. 9. 99	1. 9. 99	Februar 99	Februar 99
Methode	Deflekt.	Deflekt.	Null	Null	Null
Widerstand in Ohm	100,000	100,000	—	—	—
Temperatur	21° C.	19° C.	19° C.	25° C.	25° C.
Beobachter	Christy	Christy	Christy	Von Oettingen	Von Oettingen
EMK (N. E. = −0.56)	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
Konzentration KCy:					
$\frac{M}{1}$	−0.169	−0.028	−0.124	+0.56	−0.146
$\frac{M}{10}$	−0.236	−0.082	−0.124	+0.34	−0.120
$\frac{M}{100}$	−0.236	−0.116	−0.124	+0.054	+0.022
$\frac{M}{1,000}$	—	−0.131	−0.124	−0.008	+0.050
$\frac{M}{10,000}$	—	−0.146	−0.124	—	—
$\frac{M}{100,000}$	—	−0.160	−0.184	—	—
$\frac{M}{1,000,000}$	—	−0.160	−0.104	—	—
$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	—	−0.206	−0.104	—	—

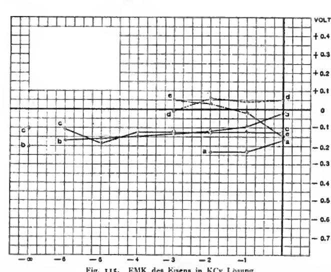


Fig. 115. EMK des Eisens in KCy Lösung.

a. Defl. T·21° C Christy
b. Defl. T·19° C Christy
c. Null. T·19° C Christy
d. Null. T·25° C v. Oettingen
e. Null. T·25° C v. Oettingen
$x = \log M$

$$y = \pi = 0{,}058 \log \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

Sehr bemerkenswert sind die Kurven fur Blei und Eisen. Zuerst ganz unten verlaufend, erheben sie sich weit höher als irgend ein anderes Metall, ausser Zink. Dies ist erklärlich bei der Annahme, dass die Werte von P für Blei und Eisen bei diesen Metallen ziemlich niedrig sind, dass aber die Werte von p eher als bei den andern Metallen einen fast konstanten Wert erreichen, so dass die Kurven früher sich verflachen.

Tabelle XI. EMK der Metalle KCy Lösung.

Konzentration.		Kombination der wahrscheinlichsten Werte.						
$M = 10^n$	Log. 10^n	Zink	Kupfer	Gold	Silber	Blei	Quecksilb.	Eisen
$M = 10^{0}$	0	+0.945	+0.930	+0.420	+0.340	+0.200	+0.150	−0.030
$M = 10^{-1}$	−1	+0.870	+0.680	+0.265	+0.195	+0.160	+0.050	−0.090
$M = 10^{-2}$	−2	+0.775	+0.430	+0.090	+0.055	+0.110	+0.040	−0.120
$M = 10^{-3}$	−3	+0.415	−0,050	−0.340	−0.310	+0.070	−0.190	−0.130
$M = 10^{-4}$	−4	+0.385	−0.250	−0.450	−0.420	+0.050	−0.590	−0.140
$M = 10^{-5}$	−5	+0.355	−0.270	−0.565	−0.460	+0.040	−0.600	−0.150
$M = 10^{-6}$	−6	+0.330	−0.280	−0.620	−0.495	+0.040	−0.635	−0.160
Dest. Wasser	−∞	+0.280	−0.320	−0.720	−0.570	+0.040	−0.640	−0.200

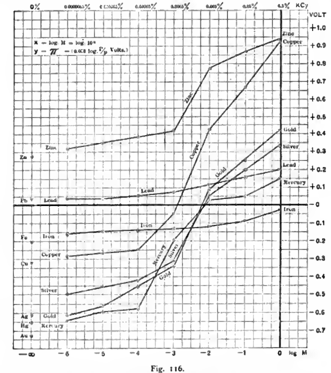


Fig. 116.
EMK der Metalle in KCy Lösungen-Vereinigung der wahrscheinlichsten Werte.

Diese Kurven zeigen auch eine Anzahl von bemerkenswerten Schnittpunkten.

Kupfer, das bei einer viel geringeren Spannung als Zink ausläuft, fällt rasch, schneidet die Bleikurve etwas unterhalb des Punktes log M = — 2,5, die Eisenkurve etwas vor dem Punkte log M = — 3,5 und bleibt dann fortwährend unterhalb dieser Metalle.

Die Goldkurve schneidet die Kurven für Quecksilber, Silber und Eisen gerade über dem Punkte log M = — 2,5. Gold und Silber schneiden beide wiederum das Quecksilber bei einem Punkte log M = — 3,5. Gold endlich schneidet das Quecksilber in einem Punkte jenseits von log M = — 6 und verläuft hierauf beständig unter demselben.

Es muss bemerkt werden, dass die Metalle ihre Reihenfolge (Zink, Kupfer, Gold, Silber, Bei, Quecksilber, Eisen), welche sie in einer $\frac{M}{1}$ oder 6,5% KCy Lösung einnehmen, nach der Reihenfolge in destilliertem Wasser umändern, also Zink, Blei, Eisen, Kupfer, Silber, Quecksilber, Gold, welche Reihe die gewöhnliche elektrochemische in sauren Lösungen ist, welche Wilson aufuhrt, mit dem Unterschied, dass Eisen vor Blei steht. Die Bestimmung des Eisens in meinen Versuchen war anscheinend wegen der Bildung von Ueberzügen nicht ganz befriedigend, und die Resultate wahrscheinlich zu niedrig. Wasser scheint gleichfalls wie ein schwaches Alkali zu wirken.

Alle Metalle zeigen einen kritischen Punkt, der etwa zwischen log M = — 3 und — 4 liegt, bei welcher Verdünnung sie ihren aus der Cyanidlösung resultierenden Spannungszustand in denjenigen umwandeln, welchen sie gewöhnlich besitzen.

Aus dem Studium dieser Kurven scheint hervorzugehen, dass für die sog. »auserlesene Verwandtschaft« verdünnter Cyanidlösungen für Gold und Silber wenig Anhaltspunkte zu finden sind, ausser bei Kupfer bis log M = — 4 oder 0,00065 % KCy hinunter. Bei Zink, Blei, Eisen und Quecksilber ergeben die starken Lösungen eine bessere Relative zu Gunsten des Goldes als die verdünnten Cyanidlösungen. Bei Kupfer jedoch scheint ein deutlicher Vorteil zu Gunsten des Goldes bei verdünnten Lösungen bis zu 0,00065 % hinunter vorhanden zu sein. Alsdann gehen die Kurven wieder auseinander. Diese Thatsachen sind aus der folgenden Tabelle XII zu entnehmen:

Tabelle XII.

Log M = Log 10^n	Wert von 10^n	KCy	Unterschied zwisch. Gold und Kupfer.
		%	Volt.
0	1 — 1	6.5	0.51
— 1	1 — 10	0.65	0.42
— 2	1 — 100	0.065	0.32
— 3	1 — 1,000	0.0065	0.30
— 4	1 — 10,000	0.00065	0.20
— 5	1 — 100,000	0.000065	0.30
— 6	1 — 1,000,000	0.0000065	0.34
— ∞	1 — Unendlich (H_2O)	0	0.40

Es muss bemerkt werden, dass, wenn wir eine unabhängige Methode zur Bestimmung der Anzahl der metallischen Ionen in Cyanidlösungen hätten und so imstande wären, die EMK. mit Werten der thatsächlichen ionischen Konzentration anstatt der molekularen Konzentration zu zeichnen, wir wahrscheinlich eine vollkommenere Uebereinstimmung mit dem logarithmischen Gesetz erreichen würden als in den bisher dargestellten Kurven. Nichtsdestoweniger ist augenscheinlich eine allgemeine Uebereinstimmung augenscheinlich.

Beziehung zwischen der Stärke der Cyanid-Lösungen und ihrer Lösungskraft.

Maclaurin*) hat bereits gezeigt, dass die Lösungskraft einer mit Sauerstoff gesättigten Cyanid-Lösung mit ihrer Stärke zunimmt, bis eine solche von 5 oder 10 % erreicht ist, dann aber wieder abnimmt, wenn die Stärke der Lösung jenen Punkt überschreitet. So weit ich jedoch übersehen kann, hat noch keiner die Frage aufgeworfen: »Bei welchem Grad der Verdünnung wirkt die Cyanidlösung nicht mehr auf das Gold ein?«

Nach der Nernst'schen Theorie würde Gold, vorausgesetzt, dass keine Kraft ausser seinem eigenen Lösungsdruck einwirkt, sich nicht mehr in Cyanidlösungen lösen, bei einem Punkte, bei welchem seine elektromotorische Kraft Null ist. Denn dann würde sein Losungsdruck durch den osmotischen Druck der schon in der Lösung befindlichen Ionen ausgeglichen werden. Bei diesem Punkte (stets unter der Voraussetzung, dass keine andere Kraft wirkt) würde also die Lösung des Goldes nicht mehr erfolgen.

Es war sicherlich von grossem Interesse, sich zu vergewissern, ob es auch wirklich einen solchen Punkt giebt. Um diese Frage

*) Journ. Chem. Soc., 63 p. 731.

zu lösen, müsste man das Gold bei Anwesenheit von Luft unter den für rasche Lösung günstigsten Bedingungen der Cyanidlösung aussetzen. Ich erfand zu diesem Zwecke einen rotierenden Apparat, der aus drei Paar Rollen bestand und durch ein kleines Pelton-Wasserrad angetrieben wurde. Auf dieses Wasserrad konnten ein Paar $2^1/_2$ Liter-Flaschen, ähnlich denjenigen für Aufbewahrung von Salpetersäure, gelegt und um ihre Längsachsen gedreht werden. Wenn die Anzahl der Umdrehungen der mittleren Achse gezählt war, so war der zurückgelegte Weg bekannt. Diese Vorsichtsmassregel wurde wegen der Unregelmässigkeiten des Motors getroffen.

Normalstreifen von feinem Golde wurden durch wiederholte Fällung mit Schwefelsaure aus einer verdünnten Chloridlösung hergestellt. Diese wurden dünn ausgewalzt und zu einer Normalform von 2 Zoll zu $^1/_4$ Zoll zugeschnitten. Sie wogen gemäss ihrer Dicke von 250 bis 330 mg. Diese Streifen wurden in schwefliger und Salzsäure gekocht, gewaschen und vor dem Gebrauch ausgeglüht. Die erste Reihe von Versuchen wurden mit 2 Litern Lösung und $^1/_2$ Liter Luft bei verschlossenen Flaschen ausgeführt. Die gewogenen Goldstreifen wurden alsdann hinzugefügt und die Flaschen während 24 Stunden in Rotation versetzt. Die Streifen wurden alsdann gewaschen, getrocknet und wiederum gewogen. Die Anzahl der Umdrehungen in den 24 Stunden betrug von 4000 bis 24000, und da der innere Durchmesser der Flaschen $4^1/_2$ Zoll betrug, so war der in dieser Zeit von den Goldstreifen zurückgelegte Weg eine bis 6 Meilen. Es war unmöglich, ein gleichmässiges Rotationsverhältnis zu erlangen, welche Ungleichförmigkeit aus der beständigen Unregelmässigkeit des Wasserzuflusses herrührte. So lange aber, wie die Lösung langsam bewegt wurde, schienen die Veränderungen keinen bemerkenswerten Einfluss auf das Resultat auszuüben.

Tabelle XIII.
Löslichkeit von Gold in Cyanidlösung von verschiedener Stärke.

No.	Stärke des Cyanids	KCy %	Umdrehungen in 24 Std.	Verlust an Gold in 24 Std. mg	Bemerkungen
1	$\frac{M}{\infty} = (H_2O)$	—	24,461	0.01	
2	$\frac{M}{\infty} = (H_2O)$	—	13,595	0.01	Neuer Streifen.
3	$\frac{M}{100{,}000}$	0.000065	15,403	0.01	
4	$\frac{M}{100{,}000}$	0.000065	10,344	0.008	$^{24}/_{46}$ von 0,2 Milligrammen, der Verlust in 46 Std.
5	$\frac{M}{60{,}000}$	0.000109	23,750	—	
6	$\frac{M}{50{,}000}$	0.00013	14,430	—	
7	$\frac{M}{50{,}000}$	0.00013	11,315	0.06	
8	$\frac{M}{40{,}000}$	0.00016	7,920	0.02	
9	$\frac{M}{40{,}000}$	0.00016	8,490	0.11	
10	$\frac{M}{40{,}000}$	0.00016	10,180	0.19	
11	$\frac{M}{30{,}000}$	0.000216	14,850	0.02	
12	$\frac{M}{30{,}000}$	0.000216	Nicht rotierend.	0.11	
13	$\frac{M}{30{,}000}$	0.000216	8,030	0.29	

No.	Stärke des Cyanids	KCy %	Umdrehungen in 24 Std.	Verlust an Gold in 24 Std. mg	Bemerkungen
14	$\frac{M}{20,000}$	0.000325	6,490	0.20	
15	$\frac{M}{20,000}$	0.000325	17,746	0.01	$^{24}/_{45}$ des Verlustes in 45 Std.
16	$\frac{M}{20,000}$	0.000325	17,746	0.025	Dasselbe wie oben.
17	$\frac{M}{10,000}$	0.00065	9,780	0.08	24 Std. behandelt.
18	$\frac{M}{10,000}$	0.00065	9,780	—	Duplikate von No. 17.
Totalverlust No. 3 bis 18 inklusive				1.133	Durchschnittl. Verlust 0,07 mg.
19	$\frac{M}{4000}$	0.0016	14,423	0.26	Mittl. Verlust 0.17 mg.
20	$\frac{M}{4000}$	0.0016	14,423	0.08	
21	$\frac{M}{2000}$	0.00325	14,423	9.68	
22	$\frac{M}{1000}$	0.0065	4,260	24.86	Mittel, 23.03 mg.
23	$\frac{M}{1000}$	0.0065	4,260	21.21	
24	$\frac{M}{500}$	0.013	5,790	81.74	Mittel, 84.60 mg.
25	$\frac{M}{500}$	0.013	5,790	87.48	
26	$\frac{M}{100}$	0.065	5,270	143.64	Mittel, 146.91 mg.
27	$\frac{M}{100}$	0.065	5,270	150,18	

Tabelle XIII enthält die Ergebnisse dieser Versuche. Die ersten zwei wurden mit destilliertem Wasser ausgeführt, um festzustellen, ob durch die Erosion irgend welcher Verlust entsteht. Der scheinbare Verlust von 0,01 mg entstand fast genau an der Grenze des Gleichgewichts, schien aber zu zeigen, dass dieser geringe Verlust möglicherweise jener Ursache zuzuschreiben ist. Es muss bemerkt werden, dass bis zu $\frac{M}{2000}$ oder 0,00325 % der Goldverlust fast nur dem Namen nach besteht, denn er betrug niemals mehr als 0,29 mg und oft sogar Null; die Ergebnisse variieren in der unregelmässigsten Weise. No. 18, mit $\frac{M}{10000}$ oder 0,00065 %, gab einen Verlust von Null und No. 20, mit $\frac{M}{4000}$ oder 0,0016 nur 0,08 mg. Man muss annehmen, dass diese geringen Verluste unter $\frac{M}{4000}$ hauptsächlich mechanischen Ursprungs sind. Man bemerkte, dass, während die meisten Flaschen inwendig vollkommen glatt waren, einige kleine scharfe Sandkörner oder Glasspitzen zu enthalten schienen, welche die immer glatte Oberfläche überragten.

In vielen Fällen war es sogar unmöglich, diese zu entdecken, ohne die Flaschen zu zerbrechen. Der Verlust in No. 12, welche nicht rotierte, kann nicht auf diese Ursache zurückgeführt werden. Die Erklärung in diesem Falle, und vielleicht in vielen andern, kann in einer unvollkommenen Mischung der

Lösung zu suchen sein. Die Lösungen wurden dadurch hergestellt, dass zu dem Volumen der starken Lösung derselbe Betrag von destilliertem Wasser hinzugefügt wurde. Im Falle aber die Mischung der Lösungen sich nicht gründlich vollzog, ehe der Goldstreifen hinzugefügt wurde, so würde das Gold in einer Lage der stärkeren Lösung liegen, welche eine geringe Lösungskraft haben kann, bis die Verdünnung durch die Rotation erfolgt. Die Thatsache, dass der mittlere Verlust bis hinauf zu $\frac{M}{10000}$ nur 0,07 mg betragt; dass selbst bei $\frac{M}{10000}$ (ausgenommen No. 18) kein Verlust und in No. 20 ein Verlust von nur 0,08 erhalten wurde, macht es ausserordentlich wahrscheinlich, dass der Lösungsverlust bis zu $\frac{M}{10000}$ oder 0,00065 % absolut Null ist. So viel ist sicher: Diese Versuche zeigen, dass bei allen praktischen Zwecken die Kalium-Cyanidlösung bei einer Stärke von unter 0,001 % zu wirken aufhört.

Bei höheren Stärken finden wir einen plötzlichen Sprung bei $\frac{M}{2000}$; hier ist der Verlust bis zu 9,68 mg gestiegen und vermehrt sich darüber hinaus ausserordentlich rasch; die Streifen in der $\frac{M}{100}$ oder 0,065 % Lösung werden in 24 Stunden vollkommen gelöst.

Die nächste Reihe der Versuche sollte die Wirkung eines kleineren Volumens der Cyanidlösung und einer unbeschränkten Luftmenge zeigen. Man wandte dieselben Flaschen wie vorher an; sie enthielten jedoch nur 500 ccm der Lösung und wurden nicht verschlossen, so dass die Luft frei in dieselben eintreten konnte. Die Resultate in Tabelle XIV sind im allgemeinen dieselben wie vorher. Bis zu $\frac{M}{2000}$ tritt kein bemerkenswerter Verlust ein, bei jenem Punkte aber und bei stärkeren Lösungen vermehrt sich der Verlust ausserordentlich schnell, der schliesslich etwas grösser wird als vorher. In den Versuchen No. 4 und 6 wurde die gesamte Lösung filtriert und das gewaschene Filter verascht und gewogen.

Tabelle XIV.
Löslichkeit von Gold in Kalium-Cyanid von verschiedener Stärke in 24 Stunden.

No.	Stärke des Cyanids	KCy %	Umdrehungen in 24 Std.	Goldverlust in 24 Std. mg.
1	$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	—	5110	0.01
2	$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	—	5110	—
3	$\frac{M}{12,800}$	0.0005	8440	0.43
4	$\frac{M}{12,800}$	0.0005	6600	0.07
5	$\frac{M}{6400}$	0.001	8440	0.19
6	$\frac{M}{6400}$	0.001	6600	0.23
7	$\frac{M}{4000}$	0.0016	6790	0.16
8	$\frac{M}{3200}$	0.002	5450	0.44
9	$\frac{M}{2000}$	0.00325	6790	1.77
10	$\frac{M}{1600}$	0.004	5450	4.29
11	$\frac{M}{800}$	0.008	5540	48.43
12	$\frac{M}{400}$	0.016	5540	74.96
13	$\frac{M}{200}$	0.0325	28,230	150.54
14	$\frac{M}{100}$	0.065	28,230	168.12

In No. 4, wo der Goldverlust 0,07 betrug, wurde keins gefunden. In No. 6 (wo der Verlust 0,23 mg betrug) fand man 0,02 mg von abgeschabtem Gold. Ob der übrige Teil so fein war, dass er durch das Filter hindurchging oder gelöst wurde, bevor die starke Lösung verdunnt wurde, ist ein nicht festzustellender Zufall.

Die nächsten Versuche wurden ohne Bewegung und in folgender Weise ausgeführt: Die Goldstreifen wurden in durchlöcherten Glasröhren unmittelbar unter die Oberfläche der Lösung aufgehängt, so dass, obgleich die Lösung in Ruhe war, eine Zirkulation durch Wärmeleitung möglich war.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Elektrolyse animalischer Gewebe. Bordier und Gilet; Edouard Branly (L'Électrochimie. 1901. 6, 80).

Die Untersuchungen von Bordier und Gilet betreffen gewisse eigentümliche Erscheinungen, die auftreten, wenn man lebendes animalisches Gewebe, z. B. eine Geschwulst eine gewisse Zeit lang der Elektrolyse unterwirft und alsdann den Strom umkehrt. Zum Studium dieser Phänomene wurden anfangs abgestorbene Gewebe benutzt und nacheinander die einpolige und die zweipolige Methode angewandt, wobei Nadeln von verschiedenen Metallen benutzt wurden, sowohl solcher, die nicht durch die Elektrolyse angegriffen werden, als auch solcher, die dabei sich auflösen lassen.

a) Versuche mit Platinnadeln. Es wurde ein Strom von 50 Milliampère während 5 Minuten bezw. eine Elektrizitätsmenge von 15 Coulomb benutzt. Als dann nach Unterbrechung des Stromes die Polarität der Nadeln umgekehrt und der Strom, ohne Aenderung des Widerstandes, von neuem geschlossen wurde, ergab sich jedesmal, dass die Intensität sofort auf 51 bis 52 Milliampère steigt, um fast plötzlich, in 4 bis 5 Sekunden, auf 1 bis 2 Milliampère zu fallen. Gleichzeitig bemerkt man, dass die Gasblasen, die sich während des Durchgangs des ursprünglichen Stromes an den Nadeln bildeten, verschwinden, nnd an ihrer Stelle sieht man zahlreiche kleine Funken, verbunden mit Rauch, der nach geröstetem Fleisch riecht. Versucht man, die Nadeln abzunehmen, so zeigt es sich, dass sie an dem Gewebe haften, auch kann man vermittelst eines Schnittes durch eine Ebene in Richtung jeder Nadel eine gelbliche Linie nachweisen, welche von einer chronischen Aktionszone umgeben ist, deren Aussehen je nach der Polarität der Nadel verschieden ist (weisslich am positiven, bräunlich am negativen Pol). Die elektromotorische Kraft der durch den ursprünglichen Strom bewirkten Polarisation betrug 0,0294 Volt.

b) Nadeln aus angreifbaren Metallen (Kupfer, Eisen, Zink) ergaben ganz andere Resultate, und zwar verschwindet immer mit der Umkehrung des Stromes die Flüssigkeit, welche sich während des Durchganges des ursprünglichen Stromes um die positive Nadel gebildet hatte. In gewissen Fällen, wo die erste Intensität 35 Milliampère betrug, wurde nach der Umkehrung eine Stromstärke von 36 Milliampère festgestellt, welche auf 11 Milliampère fiel, um alsdann nach einigen Minuten wieder auf 36 Milliampère zu steigen, und in diesen Fällen verschwand die um die positive Nadel gebildete Flüssigkeit nicht vollständig.

Wurde bei den Versuchen mit Platinnadeln nach der Umkehrung des Stromes die positive Nadel mit einem Wassertropfen umgeben, so stieg die Stromstärke sofort wieder, um alsbald wiederum auf 2 Milliampère zu fallen. Aber wenn Wasser in grösserer Menge benutzt wurde, steigt der Strom wieder zu seiner ursprünglichen Stärke auf und verharrt darin. Soll also der Strom nach der Umkehrung keine merkliche Abnahme erleiden, muss ständig ein Elektrolyt vorhanden sein, dessen Menge hinreicht, um das Gewebe zu sättigen.

Im Anschluss hieran giebt Branly an, dass die gleichen Erscheinungen bereits vor einigen Jahren von dem Elektrotherapeutiker Apostoli beobachtet und ihm mitgeteilt wurden. Die Apostoli'sche Versuchsanordnung war folgende:

Zwei Nadeln von Gold oder Platin, die in einem Abstande von ca. 2 cm in ein frisches Fleischstück gesteckt und ungefähr 1 cm tief eingeführt waren, wurden mit den beiden Polen einer Gleichstrombatterie verbunden und der Widerstand so reguliert, dass in dem tierischen Gewebe ein Strom von 50 bis 80 Milliampère zirkulierte, wobei die Stromstärke sehr wenig schwankte. Nach zwei Minuten wurde der Strom durch einen Stromwender plötzlich umgekehrt, wobei die Stromstärke schnell auf einige Milliampère fiel und dabei verblieb. Nach weiteren zwei Minuten wurde die ursprüngliche Stromrichtung wiederhergestellt, die Intensität stieg auf ihren Anfangswert von 50 bis 80 Milliampère und schwankte dann nur wenig. Als nach abermals zwei Minuten der Strom umgekehrt wurde, sank die Stromstärke wieder schnell auf einige Milliampère.

Branly hat die gleiche Erscheinung auch bei klebrigen Elektrolyten in Abwesenheit jedes Gewebes beobachtet, namentlich bei Lösungen von Gummi arabicum.

Bei seinen Untersuchungen nach der einpoligen Methode befand sich die Gummilösung in einer Platinschale, die mit einem Batteriepole leitend verbunden war; die andere Elektrode bildete eine Platinnadel, die ungefähr 1 cm tief in die Lösung tauchte und ebenfalls 1 cm vom Boden der Schale Abstand hatte. Eine Versuchsanordnung war folgende: Die Lösung (120 ccm) enthielt 35 g Gummi. 1. Nadel negativ, Stromstärke anfangs 100 Milliampère (bei 28 Volt), steigt langsam auf 130 und erreicht nach 2 Minuten 145. 2. Der Strom wird nun plötzlich umgekehrt, die Nadel positiv. Die Stromstärke fällt von 145 zunächst langsam, dann schnell in 17 Sekunden auf 2 Milliampère, worauf sie nicht weiter schwankt. 3. Nach abermals zwei Minuten wird der Strom wieder plötzlich umgekehrt, die Nadel negativ, die Stromstärke steigt schnell auf 145, dann langsam auf 158. 4. Nach weiteren zwei Minuten abermalige Umkehrung des Stromes, Nadel positiv, die Intensität fällt in 20 Sekunden auf 2 Milliampère und bleibt dann konstant.

Zu den Versuchen nach der zweipoligen Methode wurde die Gummilösung in ein gläsernes Krystallisiergefäss gegossen, in welches zwei Platinnadeln in gegenseitigem Abstande von 12 mm ungefähr 1 cm tief eintauchten. Es

musste dabei unter genaueren Konzentrations- und Spannungsverhältnissen gearbeitet werden, auch war es vorteilhaft, zur Erhohung des Leitungsvermögens der Losung etwas Seesalz beizufügen. Zweckmässig ist folgende Anordnung: Gummilosung mit 40 g Gummi arabicum auf 720 ccm Losung und 1 g Seesalz. 1. Stromstärke anfangs 128 Milliampère (bei 22 Volt), steigt langsam auf 132. 2. Nach zwei Minuten plotzliche Umkehrung des Stromes Intensität fällt in 10 Sekunden auf 2 Milliampère, schwankt dann von 2 bis 5 Milliampère. 3. Nach zwei Minuten abermalige plotzliche Umkehrung des Stromes, Intensität steigt schnell auf 60, fällt auf 20, steigt in Schwankungen bis 110, bleibt dann konstant. 4. Nach ferneren zwei Minuten abermals plotzliche Umkehrung. Abfall auf 3 Milliampère, ohne Schwankungen.

Nach dem Stromdurchgang während zwei Minuten sind die beiden Nadeln an den vom Gummi benetzten Teilen mit einer klebrigen und schäumenden Hülle umgeben. Taucht man die beiden Nadeln in reines Wasser, verliert die negative ihre Hülle ganz schnell, z. B. in 30 Sekunden, wahrend die positive, besonders an der Spitze, viel langer von einem dicht haftenden Cylinder aus Gasblasen und flüssigem Gummi umgeben bleibt, und die Gasblasen häufig mehr als 5 Minuten brauchen, um sich vollständig loszutrennen. Die Eigentümlichkeiten der positiven Hülle, ihre Entstehung und ihr Verschwinden an der einen und dann an der anderen Elektrode machen die vorbeschriebenen Erscheinungen und die noch komplizierteren, welche sich bei längerer Durchgangsdauer des Stromes ergeben, genügend verständlich. R.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Elektrischer Schmelzofen mit rostartig angeordneten band- oder stabförmigen Erhitzungswiderständen. — Otto Vogel in Berlin. — D. R. P. 120831.

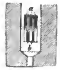


Fig. 117.

Die rostartig angeordneten band- oder stabformigen Erhitzungswiderstände liegen in mehreren Lagen derartig über einander, dass zwischen zwei Widerstandsstäben *a* der oberen Lage ein solcher *b* der unteren Lage sich befindet. Die Anordnung ermöglicht es, dass zwischen den oberen Widerständen *a* herabfallendes, ungeschmolzen gebliebenes Gut zwischen den unteren *b* zum Schmelzen gebracht wird.

Maschine zum Füllen der Sammelelektroden mit wirksamer Masse. — A. Franke in Berlin. — D. R. P. 120505.

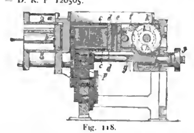


Fig. 118.

In dem Behälter *a* befindet sich die wirksame Masse, die von dem Kolben *b* zunächst zusammengedrückt und sodann in die vor dem Behälter *a* angebrachte Elektrodenplatte gepresst wird. Der Kolben ist mit seinen Kolbenstangen *c* an den Schlitten *d* befestigt, dessen Seitenwände *e* mit ovalen Ausschnitten *f* versehen sind, in denen sich die Exzenter *m* bewegen. Letztere werden von der Hauptwelle *g* aus durch das Zahngetriebe *h*, *i*, *k*, *l* angetrieben und bewegen den Schlitten vorwärts, wenn die wirksame Masse in die Elektrodenplatte durch den Kolben *b* eingepresst werden soll. Ferner sind an dem Schlitten *d* Zahnstangen *n* angebracht, welche durch das Zahngetriebe *o*, *p* vorwärts bewegt werden. Hierdurch wird der Schlitten *d* und mit diesem der Kolben *b* vorwärts bewegt, um die im Behälter *a* befindliche Masse vor ihrem Einpressen in die Elektrodenplatte zusammenzudrücken.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden, bei denen die wirksame Masse sich im flüssig plastischen Zustande befindet. — Edouard Perrot in Nantua, Frankreich. — D. R. P. 120926.

Das die Elektrode bildende poröse Gefäss wird mit einem Stromleiter versehen und mit der pulverförmigen wirksamen Masse so weit gefüllt, dass nur ein kleiner Raum für die Ausdehnung der wirksamen Masse frei bleibt. Sodann wird das Gefäss fest verschlossen und vor der Ingebrauchnahme in ein leicht angesäuertes Wasserbad einige Stunden lang eingesetzt, bis die Durchtränkung stattgefunden und eine flüssig plastische Masse erhalten ist. Letztere steht unter einem gewissen Druck in dem Behälter, wodurch ein inniges Anpressen der beweglichen Masseteilchen an die von ihnen umgebene Leiterstange erzielt werden soll.

Verfahren zur Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd auf elektrischem Wege. — W. Engels in Essen a. Ruhr. — D. R. P. 121221.

Das Verfahren besteht darin, dass Kohlensäure oder Kohlensäure haltige Gase in geschlossenen Leitungen über elektrisch glühend gemachte Kohle geleitet werden.

Elektrischer Sammler mit dicht über einander liegenden, durch poröse Isolationsplatten von einander getrennten Elektroden. — Pascal Marino in Brüssel. — D. R. P. 121340.

Die dicht über einander liegenden, durch poröse Isolationsplatten von einander getrennten Elektroden bilden einen Elektrodenstapel, der von hohlen Zylindern oder Prismen aus Holzkohle von einem Ende zum andern durchzogen wird. Durch diese hindurch gelangt der Elektrolyt zu den einzelnen Elektroden. Ebenso können die sich etwa in dem Elektrodenstapel bildenden Gase durch die Holzkohlenzylinder leicht nach aussen gelangen.

Maschine zum Walzen geripptér Elektrodenplatten. Charles Albert Gould in Portchester, Westchester, New-York, V. St. A. D. R. P. 121457

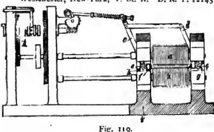


Fig. 119.

Die Walzen *a* und *b* werden, zwecks Herstellung einer mittleren Kernwand in der zu walzenden Platte durch ein elastisch mit der Arbeitsvorrichtung *A* der Maschine verbundenes Gelenkparallelogramm *c* und *d* mittels Zahnräder *e* und Zahnstangen *f* und *g* entsprechend der fortschreitenden Pressarbeit vertikal und unter Wahrung der parallelen Lage einander genähert und von einander entfernt. Die grösstmögliche Annäherung der Walzen *a* und *b* wird hierbei durch Anschläge *h* am Lagerrahmen *i* begrenzt.

Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit. — Paul Schoop in Zürich. — D. R. P. 121525.

Der Apparat ist dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden in parallel und nahe bei einander liegenden, schmalen, langgestreckten Rinnen aus nicht leitendem und widerstandsfähigem Material (Ebonit, Glas u. s. w.) angeordnet sind, zum Zweck, den an dem einen Ende kontinuierlich zufliessenden Elektrolyten in Form von Flüssigkeitsfäden der Elektrolyse zu unterwerfen.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — Martin Hirschlaff und Johann Mücke in Berlin. D. R. P. 121527.

Metallplatten beliebiger Grösse werden in einzelne Streifen derart geschnitten, dass die letzteren unter einander und mit der Ableitungsfahne der Elektrode durch ein nicht eingeschnittenes Stück der Metallplatte in leitender Verbindung stehen.

Verfahren zum Entfetten von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege. — Carl Pataky in Berlin. — D. R. P. 121674.

Die Entfettung erfolgt unter Benutzung solcher Elektrolyte, deren basischer Bestandteil bei der Zersetzung des Elektrolyten das Fett der die Kathode bildenden Metallgegenstände verseift. Insbesondere werden als Elektrolyt solche Metallsalzlösungen, wie z. B. Kaliumkarbonat, verwendet, bei deren Zersetzung keine übelriechenden oder gefährlichen Gase gebildet werden.

Verfahren zur Reduktion von Azokörpern. — C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim. — D. R. P. 121835. Zusatz zum Patente 116942.

Es gelingt, Azokörper in die entsprechenden Amine überzuführen, wenn man dieselben bei Gegenwart einer Zinnkathode oder bei Anwesenheit von Zinn im Elektrolyten mit Hülfe einer indifferenten Kathode in dem Kathodenraum einer elektrolytischen Zersetzungszelle, in welcher sie sich in Salzsäure gelöst oder suspendiert befinden, den Einwirkungen des elektrischen Stromes aussetzt.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — D. R. P. 121899.

Nitrokörper lassen sich auf elektrolytischem Wege in glatter Weise in Azo- und Hydrazoverbindungen überführen, wenn man sich als Kathodenlauge einer alkalischen Lösung irgend eines Metalles, wie Zink, Zinn, Blei etc., welcher der zu reduzierende Nitrokörper zugesetzt wird, bedient. Als Kathode kann man entweder dasjenige Metall, dessen alkalische Lösung den Elektrolyten bildet, verwenden, oder auch Eisen, Nickel Platin etc. Die Anode, durch ein Diaphragma von der Kathode getrennt, besteht aus Kohle, Platin etc.

Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. — Albert Nodon in Paris. — D. R. P. 121812.

Als Elektrolyt findet eine phosphorsaure Lösung Verwendung, mit oder ohne Zusatz von Ammoniak. Die Anode besteht aus einer Zinkaluminiumlegierung, die Kathode aus hartem Graphit. Die so zusammengesetzte Zelle soll infolge der Widerstandsfähigkeit der Elektroden gegen die phosphorsaure Lösung eine grosse Lebensdauer besitzen und sich durch geringes Gewicht und Billigkeit auszeichnen.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hyrdrazoverbindungen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — D. R. P. 121900.

Die elektrolytische Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen wird ausgeführt, indem man aromatische Nitrokörper in wässerig alkalischer Suspension bei Verwendung von solchen Kathodenmetallen, deren Oxyde in Alkali löslich sind, der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft. Das Aetzalkali lässt sich auch durch alle diejenigen Alkaliverbindungen ersetzen, aus denen durch den elektrischen Strom an der negativen Elektrode Aetzalkali entsteht.

ALLGEMEINES.

Die Wasserkräfte im Oktober 1901. Im Oktober pflegt sich die Abnahme der Wasserläufe überhaupt und auch in bestimmten Fällen, wenn z. B. auf grösseren Regen hin die Durchflussmengen stark erhöht sind und darauf wieder zurückgehen, gegen die Vormonate mehr und mehr zu verlangsamen. Das Be-

harrungsvermögen der bedingenden Ursachen des Zuflusses gewinnt an Bedeutung. Die Mittelwerte bestimmter Perioden des Oktober zeigen nicht mehr so grosse Differenzen wie im September, und auch längere Zeiträume desselben Wettercharakters, wie z. B. von Trockenheit, weisen erst hart gegen ihren Schluss hin eine nennenswerte Wirkung auf. Andererseits genügen schon kleinere Regenfälle, um den Zufluss emporzuschnellen, da der fehlende Pflanzenwuchs auf den Feldern den Niederschlag ungehinderter als in den Vormonaten abfliessen lässt und die schwächere Verdunstung das in den Boden eingedrungene Wasser länger als in den Vormonaten zur Speisung der Quellen konserviert.

Diese Erscheinungen — stärkere Wirkung der Niederschläge und verlangsamte Abnahme des Zuflusses — bedingen für Oktober einen höheren mittleren Wasserstand als unter sonst gleichen Verhältnissen für die Vormonate. Dadurch wird die Leistung der Wasserkräfte im Oktober gegen September wieder gesteigert und giebt zur Vermehrung des Angebots, zum Preisdruck und zur Erschwerung der geschäftlichen Verhältnisse durch Konkurrenzvergrösserung Anlass, während ein entsprechend gesteigerter Konsum für den Winterbedarf nicht in Aussicht steht.

Legt man die vorbezeichnete Charakteristik der Oktober-Wasserkräfte als normale unter, dann verlief der verflossene Oktober ziemlich auf der Durchschnittslinie. Im Anfange, besonders im 2. und 3. Tagfünft des Monats, erhöhten starke, unter heftigen Stürmen gefallene Regen den aus September überkommenen niedrigen Wasserstand sehr schnell. In der Folgezeit, wo die Niederschläge nur sporadisch in Deutschland auftreten, flachten sodann die Zuflussmengen erst vom Beginn des letzten Monatsdrittels an, wieder ab, aber auch nur so langsam, dass am Schlusse des Oktober überall die Durchflussmengen noch weit über dem Stande zu Monatsanfang blieben und vielerorts auch nicht mehr unter das Monatsmittel sanken. Diesbezügliche Entwicklung der Durchflussmengen wurde bei den meisten Wasserkräften Deutschlands beobachtet, und nur lokale Eigentümlichkeiten bedingten hierin eine Abweichung. So wurden am Rhein bei Rheinfelden beobachtet am 2. Oktober 410 cbm, am 10. dagegen 840 cbm und am 26. wieder 630 cbm. Die Ausnutzung des Zuflusses geschah bei $3^1/_2$ m Druckhöhe seitens der Kraftübertragungswerke zu 31% mit Erzeugung von ca. 15000 HP. Die Ill bei Strassburg führte am 2., 11. und 27. bezw. 21 cbm, 79 cbm und 48 cbm, von denen im letzten Monatsdrittel von den dortigen Werken 64% verwertet wurden. Die Nahe führte bei Kirn am 4., 10. und 30. bezw. 11, 48 und 33 cbm und liess ebenfalls die in ihrem Rayon befindlichen Werke stark erhöhte Produktion erzielen. Im rheinisch-westfälischen Industriebezirk erhielten die daselbst angesiedelten Eisenwerke durch die Ruhr, Lenne und Volme gesteigerte Produktionsmöglichkeit; es wurden an der Ruhr bei Neheim am 4. nur 17 cbm, am 12. dagegen 76 cbm und am 28. noch 61 cbm gemessen, die übrigen beiden Flussläufe schwankten in gleicher Weise. Bis zur Elbe fortschreitend, bestand dasselbe Verhältnis, das auch noch im Königreich Sachsen ähnlich war und sich in Bayern ganz dem Westen anschloss. Der übrige ostelbische Teil Deutschlands wich etwas von der vorgezeichneten Gestaltung und Ausnutzung der Wasserkräfte ab, es war hier der Zufluss gleichmässiger; er war bereits zu Monatsanfang durch hart am Septemberschlusse mehrfach niedergegangene Gewitterregen gesteigert, wurde aber auch im 2. und 3. Tagfünft nicht so hoch wie im Westen und steigerte sich im letzten Monatsdrittel wieder vielfach, als in den östlichen Gebieten relativ stärkere Niederschläge fielen. Wassermangel trat deshalb im Osten im Oktober nicht auf, und wenn auch nicht ein so grosser Teil des Zuflusses wie im Westen unbenutzt gelassen werden konnte, so kennzeichneten trotzdem die vielfach zu einem kleinen Teile überschüssigen Wassermengen auch für diese Gebiete eine zureichende Speisung der Wasserkräfte durch den Zufluss.

Wie bereits eingangs erwähnt, wird die Produktion der Industrie im Oktober gegenüber den Vormonaten gesteigert. Im verflossenen Oktober war dieses nun in erhöhtem Masse der Fall und zwar hauptsächlich deshalb, weil infolge der ungünstigen Gesamtlage auf eine Verminderung der Produktionskosten hingearbeitet wird und sich diese durch Benutzung der wohlfeileren Wasserkraft gegenüber Dampf sehr leicht erreichen lässt. Da in den Bezirken mit Stauweihern auch diese durch die überschüssigen Wassermengen des Oktoberzuflusses zum grössten Teile schon gefüllt sind, so ist eine Benutzung der Wasserkräfte in benötigter Ausdehnung auch für die nächste Zeit gesichert.

Um zum Schluss noch eine Vorstellung über die Wasserverhältnisse des letzten Oktober im Vergleich zu den Vormonaten und -Jahren zu erhalten, seien hierunter die zu Duderstadt an der Halde gemachten Beobachtungen angeführt:

Monat		Niederschlags-Höhe in mm	Wasserstand in cm					Sekundliche Wassermenge in Litern	Erdgehalt des Wassers	
			mittlerer	Maximum		Minimum			Tage mit	
				Höhe	am	Höhe	am		rotem Wasser	klarem Wasser
Januar	1901	49	19,5	25	27.	16	19.	137	12	19
Februar	„	39	19,1	25	28.	15	23.	134	6	22
März	„	34	22,8	25	1.	21	25.	152	13	18
April	„	85	21,9	24	16.	20	27.	147	13	17
Mai	„	22	20,0	22	11.	18	25.	141	4	27
Juni	„	59	18,1	23	10.	15	30.	130	14	16
Juli	„	113	16,7	24	24.	13	19.	121	16	15
August	„	33	13,6	17	2.	12	25.	104	1	30
September	„	83	15,2	21	14.	11	8.	111	10	20
Oktober	„	63	16,4	20	9.	11	4.	120	9	22
„	1900	118	17,0	22	29.	13	9.	123	22	9
„	1899	12	13,8	17	1.	12	30.	105	3	28
„	1898	53	13,2	16	18.	11	10.	103	7	24
„	1897	23	13,8	15	20.	13	31	105	3	28

Der Oktober ist danach im Mittelwert gegen September etwas gesteigert. Von den Vorjahren übertrifft ihn nur der Oktober 1900, der infolge stärkerer Niederschläge noch etwas wasserreicher war. In den Jahren 1897—1899, die sämtlich in die industrielle »Hochkonjunktur« fielen, herrschte dagegen ausgesprochener Wassermangel.

L. Koch.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Neuburger, Dr. A., Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1902. Mit einer Beilage. 6. Jahrgang. Berlin 1902. M. Krayn's Verlag. Preis 4 M.

Der Kalender liegt nunmehr im 6. Jahrgang vor, gewiss ein Zeichen, dass er sich in Fachkreisen gut und als unentbehrliches Handbuch einzuführen wusste. Die neue Auflage wurde gegen die vorhergehende wiederum vergrössert und erweitert. Bei ihrer Bearbeitung

wurde sowohl die Litteratur des Inlandes wie die des Auslandes in eingehender Weise berücksichtigt, und eine ganze Anzahl von Kapiteln wurden in ihrem Umfange bedeutend erweitert. In dieser Hinsicht sind in erster Linie die Kapitel »Elemente« und »Akkumulatoren« zu nennen, auf die der Aufschwung der Automobilen-Industrie anregend und fördernd gewirkt hat. Auch das Kapitel über Löslichkeit erhielt Einfügungen, die sich in erster Hinsicht für die elektrolytische Alkali-Industrie als nützlich erweisen dürften, ebenso wie die neue Tabelle am Schlusse des Kapitels über »Technische Elektrolyse«.

Von den sonst noch erweiterten Abschnitten seien erwähnt: »Galvanoplastik und Galvanostegie«, »Maschinen«, »Quantitative Elektrolyse auf elektrochemischem Wege«, »Stromerzeugung«, »Gesetze und Verordnungen« u. s. w.

Um den Kalender auch weiteren Kreisen zugänglich zu machen, hat die Verlagsbuchhandlung in dankenswerter Weise den Preis für diese Auflage auf M. 4,— festgesetzt. Wir hoffen, dass der Kalender auch in dieser neuen Auflage sich den Beifall der Fachgenossen erringen möge!

Arldt, C., Oberingenieur. **Elektrische Kraftübertragung und Kraftverteilung.** Nach Ausführungen durch die Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft. Berlin 1901. 3. vervollständigte Auflage. Verlag von Julius Springer. Preis 4 M.

Das zuerst im Jahre 1894 herausgegebene Werk »Elektrische Kraftübertragung und Kraftverteilung« nach Ausführungen durch die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft Berlin, bearbeitet von Oberingenieur C. Arldt, liegt nunmehr in dritter, wesentlich vervollständigter Auflage vor. Die gute Aufnahme, welche das Buch bisher immer gefunden hat, lässt auch das Gleiche für diese neueste Ausgabe erwarten, zumal der Charakter des Ganzen unverändert beibehalten ist, der Inhalt dagegen in wesentlicher Weise nach dem neuesten Stande der Elektrotechnik, insbesondere bezüglich des Wechselstromes, erweitert worden ist.

Das Werk hat einen doppelten Zweck, einen allgemeineren und einen besonderen. Zunächst soll es dem auf dem Gebiete des allgemeinen Maschinenbaues, des Berg- und Hüttenwesens etc. sich bewegenden Techniker das Verständnis der Vorgänge bei elektrischen Kraftübertragungen und Kraftverteilungen erleichtern. Weiterhin soll es eine Anweisung geben über die Verwendung der diesbezüglichen Maschinen und Apparate der A. E. G.

Hierfür ist das Buch in sechs Abschnitte eingeteilt. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit dem Wesen der elektrischen Kraftübertragung. Der zweite Teil bespricht die Arten der Kraftübertragung, insbesondere den Vergleich zwischen elektrischen und mechanischen Uebertragungen. Der dritte Abschnitt zeigt den Elektromotor als Antriebsmittel. Der vierte Abschnitt giebt eine umfangreiche Zusammenstellung elektrisch betriebener Maschinen, als z. B. Ventilatoren, Pumpen, Aufzüge, Krane, Werkzeugmaschinen, Maschinen für Webereien, Spinnereien, Buchdruckereien, für Berg- und Hüttenwesen etc. etc. Abschnitt fünf umfasst eine Zusammenstellung verschiedener Maschinentabellen. Es sind dies einerseits Tabellen über Leistungen, Gewichte, Preise und Abmessungen von A. E. G.-Dynamos und Elektromotoren, andererseits einige annähernde Angaben über Preise und Hauptabmessungen elektrischer Primärstationen bis 100 bezw. 1000 Kilowatt. Im sechsten Abschnitt schliesslich sind als Anhang eine Anzahl Fragebogen betr. elektrische Antriebe, ferner eine kurze Zusammenstellung elektrotechnischer Masseinheiten und ein alphabetisches Sachregister untergebracht.

Das Buch enthält sonach eine grosse Anzahl der wesentlichsten Angaben über die Elektrotechnik, wie sie der Maschineningenieur gebraucht, und dürfte ihm insbesondere die rückhaltslos dargebotene Aufklärung aus den praktischen Erfahrungen der A. E. G. einen besonderen Wert verleihen.

Hammerschmidt, Dr. Richard. Zur Umrechnung des aus Calcium-Carbid entwickelten Roh-Acetylens auf die für Handelsware geltenden Normallen. Halle a. S. 1901. Verlag von Karl Marbold. Preis 0,40 M.

Frölich, Dr. O. Tabelle zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calcium-Carbid. Halle a. S. 1901. Verlag von Carl Marhold. Preis 1,50 M.

Klasen, Ludwig, Ingenieur. **Die Entwicklung der Elektrotechnik in ihrer gegenwärtigen Ausgestaltung.** Für angehende Elektrotechniker und jedermann, der sich einen klaren Einblick in die gegenwärtige Gestaltung der Starkstrom-Elektrotechnik verschaffen will. Mit 62 in den Text gedruckten Abbildungen. Wien. Verlag von Spielhagen & Schurich, Kumpfgasse 7. Preis 1,60 M.

Jacobsen, Dr. Emil. Chemisch-technisches Repertorium. 39. Jahrg. 1900, 2. Halbjahr, 2. Hälfte. Berlin 1901. R. Gaertners Verlagsbuchhandlung, Hermann Heyfelder. Mit in den Text gedruckten Illustrationen.

In diesem Werke findet der Interessent einen übersichtlichen Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen aus dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur.

GESCHÄFTLICHES.

Die neuen R. Wolf'schen **Patent-Heissdampf-Compound-Lokomobilen** der Firma R. Wolf, Maschinenfabrik und Kesselschmiede, Magdeburg-Buckau, eignen sich infolge ihrer vorzüglichen Regulierung und der dadurch bedingten Gleichmässigkeit des Ganges besonders zum Antrieb von Dynamomaschinen. Der Dampfkessel ist nach der bewährten Originalkonstruktion von R. Wolf mit ausziehbarem Röhrensystem gebaut.

Der spiralförmig gewundene Ueberhitzer nach D. R. P. No. 98980 besteht aus starkwandigen schmiedeeisernen Röhren. Die in der Richtung nach der Rohrwand liegende erste Spirale bewirkt ausser der Ueberhitzung auch eine gleichmässige Verteilung der Feuergase innerhalb der Ueberhitzerbuchse.

Durch die Lagerung des Ueberhitzers hinter den Siederöhren des Kessels wird verhütet, dass die Feuergase den Ueberhitzer mit einer ihm schädlich werdenden, zu hohen Temperatur erreichen; der grösste Teil der in den Feuergasen vorhandenen Wärme wird vielmehr für die Dampferzeugung im Kessel verbraucht, und wenn die Feuergase in den Ueberhitzer eintreten, sind sie bereits soweit abgekühlt, dass eine die Haltbarkeit des Ueberhitzers gefährdende Erwärmung desselben ausgeschlossen ist.

Die eigenartige Konstruktion der Ueberhitzerbuchse und des Ueberhitzers bietet zusammen mit der vorerwähnten Lage des letzteren gegenüber allen bisher bekannten Ueberhitzer-Anordnungen den wesentlichen

Vorteil, dass zur Regulierung der Dampfüberhitzung keinerlei Klappen für den Ein- und Austritt der Feuergase erforderlich sind. Die Bedienung der Feuerung ist hierdurch wesentlich vereinfacht, und der Heizer hat nur nötig, das Feuer dem Dampfverbrauch der Maschine anzupassen und wie bei jedem anderen, nicht mit Ueberhitzer ausgestatteten Kessel darauf zu achten, dass das Manometer die vorgeschriebene Dampfspannung anzeigt; alle sonstigen Manipulationen, welche bei anderen Anlegen vom Heizer ausgeführt werden müssen, um die Ueberhitzung zu regulieren, den überhitzten Dampf mit dem Kesseldampf zu mischen u. s. w., fallen fort.

Die Ueberhitzerbuchse ist durch eine Platte geschlossen, welche nicht verschliessbare, einseitig angebrachte Austrittsöffnungen besitzt. Letztere, sowie die vor der Rohrwand befindliche erste Verteilungsspirale des Ueberhitzers bewirken, dass die Heizgase gleichmässig durch die ganze Ueberhitzerbuchse geführt werden und eine wirkungsvolle Ueberhitzung des die Heizschlange durchströmenden Dampfes erzielt wird.

Die vorzüglich wirkende Ausblasevorrichtung kann vor, während und nach dem Betriebe benutzt werden, sobald Dampfdruck im Kessel vorhanden ist.

Die aus dichtem Qualitätsguss hergestellten Dampfcylinder sind in dem Dom des Kessels gelagert und stehen mittelst zweier schmiedeeiserner Rohrleitungen, welche durch den Dampfraum des Kessels geführt sind, mit dem Ueberhitzer in Verbindung. Durch die eine Rohrleitung gelangt der Dampf aus dem Dampfdom auf dem kürzesten Wege und ohne Abkühlungsverluste nach dem Ueberhitzer. Nachdem er hier den Ueberhitzungsprozess durchgemacht hat, wird der Dampf durch das zweite Rohr in den Dampfcylinder zurückgeleitet. Der Domcylinder, welcher auf den Kessel genietet ist, ist ebenso wie der Kessel durch einen Mantel aus Isoliermaterial und Blech gegen Wärmeverluste geschützt.

Alle Teile der Maschine sind äusserst kräftig gehalten und aus den allerbesten, zweckentsprechendsten Materialien hergestellt. Die Kurbelwelle, die Pleuel- und Schieberstangen, Zapfen u. s. w. bestehen aus geschmiedetem Stahl.

Wir machen unsere Leser auf diese neue Maschinen zum Antrieb von Dynamos besonders aufmerksam; die Fabrik dient Interessenten gern mit näheren Angaben.

Verein zur Prüfung und Ueberwachung elektrischer Anlagen, Sitz in Berlin. Die Gründung dieses Vereins entsprach einem vielseitigen Bedürfnisse seitens der Besitzer elektrischer Anlagen, da in vielen Fällen die mangelhafte Instandhaltung und Anordnung einer elektrischen Anlage sowie das falsche Anzeigen der Zählapparate die Ursache grosser Verluste für die Besitzer gewesen sind. Diesen Umständen Rechnung tragend, ist der Verein gegründet worden, mit dem Hauptzweck, die Mitglieder durch eine Prüfung und Ueberwachung ihrer Anlagen und Elektrizitätszähler, sowie durch eine Prüfung der Projekte für neue Anlagen und durch Beratung in elektrotechnischen Fragen jeder Art zu unterstützen.

Die Geschäftsstelle des Vereins befindet sich Berlin NW. 52, Calvinstrasse 14, und versendet Satzungen u. s. w. umsonst und postfrei.

Die von den den Herren Dr. Ewald Sauer und Dr. Heinrich Göckel vor kurzem eröffnete **Prüfungsanstalt für Apparate und Reagentien, Berlin W, Wilhelmstrasse 49,** erweckt in den beteiligten Kreisen das grösste Interesse und lenkt durch ihr interessantes Arbeitsprogramm die Aufmerksamkeit der Chemiker und Techniker auf ein Gebiet, welches die Basis genauer Messungen und Analysen bildet, jedoch bisher in zahlreichen Fällen nicht mit der nötigen Sorgfalt behandelt worden ist. Die Idee obiger Herren, die verschiedenartigsten Instrumente des Chemikers etc. wie Aräometer, Pyknometer, Volumenometer, Apparate zur Volumenmessung von Flüssigkeiten und Gasen — letztere unter Berücksichtigung der Meniscuskorrektion für eine bestimmte Sperrflüssigkeit korrigiert — nicht nur genau zu prüfen, sondern auf denselben vor allem auch das angewandte Justierungssystem durch geeignete Bezeichnungen zum Ausdruck zu bringen, muss als eine sehr glückliche und zeitgemässe bezeichnet werden; wird doch so den Wünschen der verschiedenen wissenschaftlichen und technischen Spezialgebiete des In- und Auslandes in allgemein verständlicher Weise Rechnung getragen. Es wird unsere Leser interessieren, dass das Institut nicht nur Auskunft in apparatentechnischen Fragen giebt und eingesandte Instrumente prüft, sondern auch geprüfte und genau definierte Instrumente in den Verkehr bringt.

Die **Asbest- und Gummiwerke Alfred Calmon A.-G.,** Hamburg, übermitteln uns freundlichst das nachfolgende Prüfungs-Ergebnis der Königlichen mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu Charlottenburg über Untersuchungen von Calmon's Asbestschiefer auf Feuersicherheit (Auszug aus dem amtlichen Protokoll vom 20. September 1901).

Versuchsausführung. Innerhalb des durch Feuer zu beanspruchenden Raumes waren zur Ermittelung der erreichten Wärmegrade 10 Chamotteschälchen angebracht, in denen sich Metalllegierungen von verschiedenem Schmelzpunkt befanden. Zum gleichen Zweck waren diverse Thermoelemente eingeführt. Zwei an der dem direkt angrenzenden Beobachtungsraum zugekehrten Seite der Mittelwand befestigte Thermometer dienten zur Feststellung der Erwärmung der Wand.

Im Brandraum wurden 8 cbm einmal geschnittenes, einmal gespaltenes Kiefernklobenholz aufgeschichtet, mit Petroleum begossen und am 13. September 1901, nachmittags 5 Uhr, entflammt. Um 5 Uhr 52 Minuten wurde das Feuer mit starkem Wasserstrahl gelöscht.

Versuchsergebnisse. Nach etwa einer halben Stunde Brennzeit, während welcher das Aeussere des Häuschens keine Veränderung aufwies und die Wärme etwa 700° C. erreichte, begann der innere Thürbelag abzublättern und der die Asbestplatten tragende Holzrahmen der Thür zu brennen. Nach 40 Minuten löste sich die innere Dachbekleidung, da die Schrauben nachgaben; die Asbestplatten fielen in das Feuer, und die Flammen zerstörten die Holzkonstruktion des Daches, so dass dieses nach weiteren 10 Minuten zum grössten Teil mit dem Schornstein herabstürzte. Die abgefallenen Asbestplatten hatten ihren Zusammenhang bewahrt und anscheinend noch dieselbe Festigkeit wie vor dem Versuch. Nach dem Verlauf von 52 Minuten wurden die Flammen gelöscht und die Asbestwände mit starkem Wasserstrahl soweit gekühlt, dass man den Brandraum betreten konnte. Die 13 mm und 9 mm dicken Wandplatten waren haften geblieben und im Aussehen unverändert. Die Deckleisten waren an den Schraubenlöchern gerissen und zum Teil abgefallen, so dass die Holzteile vom Feuer angegriffen wurden.

Die Ablesungen am Galvanometer ergaben als höchste Wärme: 1050, 900, 1070, im Mittel 1007° C.

Nach dem Verhalten der in den Chamotteschälchen befindlichen Legierungen liessen sich folgende Wärmegrade ermitteln: über 1020 bezw. über 1100, 900, 900, 1020, 1020, 1100, 1100, 1020° C.

Aus der Zwischenwand im Beobachtungsraum wurde als höchste Wärme 125° C. gemessen.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich

Patente.

Kl. 21 h. M. 18361. Elektrodenträger mit gekühlter Kontaktfläche für elektrische Oefen. — Fausto Morani, Rom, Piazza S. Silvestro 92.

Kl. 48a. G. 15489. Verfahren zur Herstellung leicht zerstörbarer Formen für galvanoplastische Arbeiten. — Gerhardi & Co., Lüdenscheid.

Kl. 21 b. G. 14536. Sammlerelektrode, deren aus gelochtem Metallblech hergestellter Masseträger die wirksame Masse kastenartig umschliesst. — Johann Garassino, Turin.

Kl. 21 g. S. 14435. Elektrischer Stromunterbrecher; Zus. z. Pat. 107470. — Siemens & Halske A. G., Berlin.

Kl. 12i. C. 9728. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Calciumcarbid; Zus. z. Pat. 108074 — Kontinentale Hochofengas-Gesellschaft m. b. H., Dortmund.

Kl. 12n. P. 11731. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Kupfersulfat und anderen Metallsulfaten unter gleichzeitiger Gewinnung von kaustischem Alkali. — Hippolyte Pallas, Felix Cotta und Adolf Gonin, Marseille, Frankr.

Kl. 12l. S. 13992. Verfahren und Apparat zur Darstellung hochozonisierter Luft. — Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 h. C. 9692. Elektrischer, durch Lichtbogenbestrahlung betriebener Ofen in Gestalt einer um ihre Schwingungszapfen drehbaren, geschlossenen Birne. — Ramon Chavarria-Contardo, Sèvres.

Kl. 21 g. S. 14903. Elektrolyt für Aluminium-Kondensatoren oder Gleichrichter. — Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 b. G. 15110. Verfahren zur Herstellung von Nickeloxydelektroden. — Dr. Rudolf Gahl, Hagen i. Westf.

Kl. 21 b. S. 13502. Elektrische Sammler mit zweizölligem, aus Metall bestehendem Sammlergefäss, dessen Seitenwände und Zwischenwand als Masseträger verwendet werden. — Josef Skwirsky, Warschau.

Kl. 21 g. W. 17431. Elektrischer Stromunterbrecher; Zus. z. Pat. 120340. — Dr. Arthur Wehnelt, Charlottenburg.

Erteilungen.

Kl. 12h. 124404. Elektrode für elektrolytische Zersetzungsapparate. — H. Carmichael, Boston.

Kl. 21 f. 124262. Verfahren zum Einschmelzen der Glühlampenzuführungsdrähte aus Eisennickellegierungen. — Société Anonyme de Commentry-Fourchambault et Decazeville, Paris.

Kl. 21 f. 124263. Verfahren zur Zündung von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse in Wechselstrom-Dreileiteranlagen. — Zus. z. Patent 120746. C. Raab, Kaiserslautern.

Kl. 21 b. 124515. Sammlerelektrode. — C. Bruno, Rom.

Kl. 21 b. 124517. Zweipolige Sammlerelektrode. — S. L. Wiegand, Philadelphia.

Kl. 21 b. 124517. Verfahren zur Herstellung einer die Elektrodenplatten vollständig umschliessenden Celluloidhülle. — Baron H. T. d'Arnould, Paris.

Kl. 21 b. 124518. Negative Polektrode für Zinksammler; Zus. z. Pat. 96082. — L. Bomel u. Bisson, Bergès & Co., Paris.

Kl. 21 c. 124647. Verfahren zur Ladung einer Sammlerbatterie ohne Zusatzmaschine. — C. Cisneros und A. Micka, Madrid.

Kl. 40a. 124622. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. — Dr. G. Eschelmann, St. Petersburg.

Kl. 48a. 124529 Vorrichtung zum Nachbilden von Reliefs und ähnlichen Formen in Metall auf elektrolytischem Wege; Zus. z. Patent 95081. — Elektrogravüre, Ges. m. b. H., Leipzig-Sellerhausen.

Kl. 48a. 124530. Verfahren zur Herstellung harter Niederschläge aus magnetisch erregbaren Metallen auf galvanoplastischem Wege. — F. Walloch, Berlin, Köpenickerstrasse 55.

Kl. 21 h. 124785. Positive Polelektrode für galvanische Elemente. — V. Ludwigsen, Kopenhagen.

Kl. 21 b. 124786. Sammlerelektrode, welche aus kleinen, streifenartigen Teilelektroden besteht. — V. Jeanty, Paris.

Kl. 21 b. 124787. Formationsverfahren für positive Polelektroden elektrischer Sammler ohne Pastung. — Sächsische Akkumulatorenwerke, A.-G., Dresden, Rosenstrasse 107.

Kl. 21 f. 124910. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Leucht- und Heizkörpern aus Leitern zweiter Klasse. Zus. z. Pat. 122698. — W. Boehm, Berlin, Rathenowerstrasse 74.

Kl. 40a. 125004. Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen. — E. Haag, Halensee bei Berlin, Kurfürstendamm 129.

Kl. 48a. 124908. Verfahren und Apparat zur Bildung von elektrischen Metallniederschlägen. — S. O. Cowper-Coles, Westminster, England.

Kl. 12i. 125207. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten der alkalischen Erden und des Magnesiums. — Dr. A. R. Frank, Charlottenburg, Berlinerstrasse 26.

Kl. 12n. 125060. Verfahren zur Darstellung von Permanganat mittels Elektrolyse unter Anwendung einer manganhaltigen Anode. — G. J. A. Griner, Paris.

Kl. 21 b. 125306. Sammlerelektrode. — Knickerhocker Trust Company, New-York.

Kl. 21 b. 125307. Sammlerelektrode; Zus. z. Pat. 125306. Knickerhocker Trust Company, New-York.

Kl. 40a. 125337. Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen mit über einer schmelzflüssigen Metallkathode angeordneter trichterförmiger Zersetzungszelle. E. Haag, Halensee bei Berlin, Kurfürstendamm 129.

Kl. 12h. 125695. Apparat zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen; Zus. z. Pat. 99684. — f. F. L. Ortt, Haag.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21 h. 159731. Galvanisches Element mit durch eine untere Schicht aus Sägespähnen selbstisolierender Kohle, Zinkableitungssteg als Aufhängeöse und siebartiger Decke. — Nikolaus Schona, Trier, Jüdemerstrasse 26.

Kl. 21 h. 159770. Masseträger für Sammlerplatten aus zwei mit Zwischenraum parallel nebeneinander angeordneten netzartigen Rahmen von im Querschnitt keilförmigen Metallstreifen. — Georg Apel, Grünau i. M.

Kl. 21 h. 160389. Galvanisches Element mit aus Elektrodenmaterial bestehendem Gefäss. — Emil Jahr, Berlin, Stendalerstr. 18.

Kl. 21 h. 160436. Trockenelement mit einem den Ableitungsstreifen der Zinkelektrode umgebenden Bleimantel. — Dr. Alb. Lessing, Nürnberg.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Der Name Westinghouse ist eine Garantie.



Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. **Heft 10.** **1. Januar 1902.**

ÜBER DIE RELATIVE STÄRKE SCHWACHER LÖSUNGEN GEWISSER SULFATE UND IHRES WASSERS.

Von *Ch. M. Pasea.*

In einer der Royal Society of Canada*) mitgeteilten Arbeit hat Dr. Mac Gregor gezeigt, dass bei schwachen wässerigen Lösungen gewisser Sulfate die Lösungen ein geringeres Volumen besitzen, als das Wasser, das sie enthalten, im freien Zustande haben würde. Um zu bestimmen, welche Sulfate diese Eigenschaft besitzen, sammelte er die vorher veröffentlichten Beobachtungen über das spezifische Gewicht der Lösungen dieser Salze und machte selbst einige weitere Beobachtungen. Bei einigen der vorher untersuchten Sulfate waren die Lösungen nicht genügend verdünnt, um die Frage zu entscheiden. Auf seine Anregung hin habe ich die Sulfate von Natrium, Mangan, Cadmium und Eisen untersucht, da in diesen Fällen die bekannten Grössen sich nicht auf sehr verdünnte Lösungen erstrecken, und bei den zuverlässigen Angaben für die sehr verdünnten Lösungen schien es möglich, dass bei einer grösseren Verdünnung das Volumen der Lösung geringer werden konnte, als dasjenige ihres Konstitutionswassers. Dabei war es nur notwendig, verdünntere Lösungen zu prüfen, als die in der obigen Arbeit angeführten. Ich habe auch die von Dijken für Ammonium- und Lithiumsulfate gemachten Beobachtungen*) benutzt.

*) Trans. Roy. Soc. Canada (1), 8, Sec. III., 19, 1890.

Die untersuchten Salze sind als chemisch reine gekauft worden, und zwar wurden die Cadmium- und Mangansulfate von der Firma Eimer & Amend in New-York und die Natrium- und Eisensulfate von E. Merck in Darmstadt bezogen.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Lösungen wurde das von Ostwald modifizierte Sprengel'sche Pyknometer angewandt. Es wog etwa 23 g und hatte eine Kapazität von etwa 25 ccm. Das Pyknometer wurde, nachdem es mit der Lösung, deren spezifisches Gewicht bestimmt wurde, ausgewaschen war, gefüllt und in ein Wasserbad gestellt, dessen Temperatur auf 18° C. erhalten wurde. Das Wasser in diesem Bade wurde beständig durch zwei um eine vertikale Achse sich drehende Flügel bewegt.

Diese Vorrichtung wurde mittels eines kleinen hydraulischen Motors getrieben. Das zum Anzeigen der Temperatur des Bades verwandte Thermometer war in Fünfzigstel eines Centigrades eingeteilt; die Fehler desselben sind in der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Berlin bestimmt worden.

*) Zeitschr. f. phys. Chemie, 24. 80, 1897.

Bei geringer Vorsorge konnte die Temperatur des Bades auf 18° C. erhalten werden, da die Temperatur des Raumes im allgemeinen fast ebenso hoch war. Eine Veränderung von 0,04° würde eine merkliche Verrückung des Meniskus der Lösung im Halse des Pyknometers verursachen.

Nachdem das Pyknometer einige Zeit im Wasser war, wurde die Flussigkeit allmählich verringert, bis der Meniskus mit dem Zeichen an dem Schaft übereinstimmte. Nach einigen weiteren Minuten wurde, wenn die Uebereinstimmung noch bestand, das Pyknometer herausgenommen, die Aussenseite mittels eines Wasserstrahles abgewascben, mit einem weichen Lappen getrocknet und gewogen.

Die angewandte Wage war von A. Collot in Paris konstruiert. Da das Gewicht des Pyknometers und der Lösung ungefähr 48 g betrug, wurde ein Körper von etwa 50 g mehrere Male gewogen, wobei das Abwiegen an mehreren Tagen erfolgte, und zwar in derselben Weise, wie das Pyknometer gewogen wurde, was später noch erläutert werden soll. Die grösste Abweichung vom arithmetischen Mittel betrug 0,0002 g. Gemäss diesem, als dem möglichen Fehler beim Wiegen, kann man bestimmen, bis zu welchem Grade der Genauigkeit die Dichtigkeit der Luft bekannt sein sollte, um den Feuchtigkeitsgehalt vernachlassigen zu können. Bei diesen Korrekturen wurde angenommen, dass die beim Wiegen vorhandene Luft durch aufgestelltes Chlorcalcium vollkommen getrocknet war.

Bei Ausführung der Rechnung wurde gefunden, dass die Dichtigkeit der Luft bis auf 0,000005 bekannt sein sollte. Daraus kann man schätzen, wie genau das Barometer und Thermometer bei Ausfuhrung der Wägung abgelesen werden mussten. Das Barometer konnte mittels eines Nonius bis auf 0,002 Zoll abgelesen werden; aber da das Instrument einige Zeit in Gebrauch war und seine Fehler nicht bekannt waren, hielt ich es für ratsam, das Thermometer an der Wage so genau wie möglich abzulesen und die notwendige Genauigkeit beim Ablesen der Höhe des Barometers zu deduzieren.

Das Thermometer an der Wage wurde mit dem schon erwähnten verglichen und seine Fehler notiert. Man konnte $^1/_4$ eines Centrigrades ablesen. Daher sollte die Höbe des Barometers bis auf 2 mm oder 0,05" bekannt sein. Bei der Korrektur des Feuchtigkeitsgehaltes wurde die Dichtigkeit der Luft aus Tabelle 6 von Kohlrausch' physikalischen Messungen entnommen.

Die Operation beim Wiegen des gefüllten Pyknometers wurde folgendermassen ausgeführt: ein Gegengewicht wurde an den linken Arm gehängt und an den rechten das Pyknometer mit Gewichten, um die Nadel über einen in der Nähe des Mittelpunktes der Skala befindlichen Punkt zum Ausschlag zu bringen. Das Pyknometer wurde hierauf weggenommen und Gewichte hinzugefügt, bis die Nadel über irgend einem Punkt in der Nahe der früheren oscillierte. Da die Empfindlicbkeit der Wage für die angewandten Gewichte bekannt war, so konnte das scheinbare Gewicht der Lösung und des Pyknometers berechnet werden. Der Ausschlag des mit dem Gegengewicht und den Gewichten belasteten Wagebalkens wurde während der Bestimmungen am Vormittage oder am Nachmittage durchweg als konstant angesehen, vorausgesetzt, dass die Wage nicht zum Wiegen eines viel schwereren Gegenstandes benutzt worden war. Bei allen Wägungen wurde die obige Methode mit dem Gegengewicht angewendet.

Die Gewichte waren von einer vertrauenswürdigen Firma bezogen, die bis zu 20 g wiegenden bestanden aus Messing, die kleineren aus Platin, und sie wurden nach der von Kohlrausch angegebenen Methode kalibriert. Dadurch wurden bei der Berechnung des spezifischen Gewichtes alle Fehler, welche durch ungenaue Gewichte entstehen, eliminiert. Da auch die Korrekturen sehr klein und nur bei einigen der Gewichte erforderlich waren, so habe ich grosses Vertrauen, dass der aus dieser Ursache herrührende Fehler bei den Bestimmungen der Konzentrationen innerhalb der Grenzen meines experimentalen Fehlers liegt.

Das Gewicht des Pyknometers, welches sorgfältig getrocknet und wie erwähnt behandelt wurde, wurde als das arithmetische Mittel von 10 Wägungen bestimmt. Um das Gewicht des in dem Pyknometer enthaltenen Wassers zu erhalten, wurde das dem Laboratorium entnommene destillierte Wasser sorgfältig nochmals destilliert. Die Gewichte des Wassers nach der Korrektur des Feuchtigkeitsgehaltes zeigten eine Maximalabweichung von 0,003 % von ihrem aus 12 Beobachtungen berechneten mittleren Werte. Daher würde bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der mögliche Irrtum 0,006 % sein.

Um diesen Fehler auf 0,005 % bei einer Untersuchung von 12 Werten zu reduzieren, fand ich es für nötig, eine Lösung zu nehmen, deren Gewicht der Mittelwert von drei Bestimmungen war. Daher besitzt das

spezifische Gewicht einer Lösung und infolgedessen ihre Dichtigkeit einen Fehlerspielraum von 0,00005. Die Dichtigkeit wurde dadurch ermittelt, dass der Wert des spezifischen Gewichtes mit der Dichtigkeit des Wassers bei 18° C. multipliziert wurde, wie es von Landolt und Börnstein angegeben wird.

Das zur Herstellung der Lösungen benutzte Wasser war destilliertes Wasser aus dem Laboratorium, welches etwas gelöste Luft enthielt. Ich fand jedoch, dass 16 Proben dieses Wassers als durchschnittliches spezifisches Gewicht in Bezug auf das wiederum destillierte Wasser 0,99998 ergaben, so dass die Werte von 1,00003 bis 0,99996 variierten und innerhalb der oben erwähnten Grenzen lagen.

In allen Fällen wurden zwei Lösungen von jeder Lösung hergestellt, deren Konzentrationen durch die Analyse bestimmt wurden, indem man das Sulfat in Form von Bariumsulfat fällte, das gesammelt und gewogen wurde. Die Menge des ursprünglichen Salzes wurde aus der chemischen Gleichung abgeleitet, wobei die Atomgewichte der Elemente nach Clarke eingeführt wurden. Die zu analysierende Lösung wurde in ein Bad von 18° gestellt, und nach einer gewissen Zeit wurden mittels einer Pipette bekannte Volumina herausgenommen und analysiert. Die Menge des Bariumsulfats, das in dem einen Falle aus dem Volumen von 50 ccm einer Lösung gefällt wurde, hatte folgende Werte: 0,4493; 0,4490; 0,4487; 0,4487; 0,4493; 0,4495; welche als mittleren Wert 0,4491 g und einen möglichen Fehler von etwa 0,1 % ergeben. Die zur Analyse und zur Verdünnung benutzten Pipetten hatten einen Inhalt von 25, 50 und 100 ccm.

Aus den vorher erwähnten Lösungen wurden dadurch neue hergestellt, dass mit einer Pipette eine gewisse Menge herausgenommen und mit derselben oder einer andern Pipette Wasser hinzugefügt wurde, wobei jedoch die Temperatur beider Lösungen 18° C. betrug.

Die prozentuale Konzentration der Lösungen, z. B. die Anzahl von Grammen Salz in 100 g der Lösung, wurde wie folgt berechnet: ist M die Menge des Salzes, die in einem Volumen Pa einer zur Analyse benutzten Pipette enthalten ist, Ps das Volumen der Pipette, welche zur Messung der Lösung dient, die mit Wasser gemischt werden soll, Pw das Volumen der Pipette, welche zum Messen des zur Lösung hinzugefügten Wassers dient, D die Dichtigkeit der Lösung, aus der die Mischung hergestellt ist, Dw die Dichtigkeit des zur Verdünnung benutzten Wassers und p die prozentuale Konzentration, so ist

$$p = \frac{100 \times \text{Menge des Salzes}}{\text{Menge der Lösung}} = \frac{100 \times \frac{Ps}{Pa} \times M}{(D \times Ps) + (Dw \times Pw)}.$$

Der zweite Ausdruck im Nenner brauchte nicht berechnet werden, da er experimentell bei der Kalibrierung der Pipetten ermittelt wurde, indem er die Masse des hinzugefügten Wassers ausdruckt, da ja die Kalibrierungen der Pipetten und die Herstellung der Lösungen bei derselben Temperatur erfolgten.

Auch bei direkt analysierten Lösungen giebt die obige Formel deren Konzentration, wenn man $P_s = P_a$ und den letzten Ausdruck des Nenners gleich O setzt.

Das Gewicht des durch eine Pipette hinzugefügten Wassers variiert in keinem Falle von seinem mittleren Werte um mehr als 0,015 %. Daher ist der mögliche Fehler im Zähler 0,12 % und im Nenner 0,035 %, was einen möglichen Fehler der Resultate von etwa 0,15 % ergiebt.

Wenn die Konzentration und die Dichtigkeit einer Lösung bekannt ist, so kann 1) das Volumen eines Grammes der Lösung bei jener Temperatur und 2) das Volumen des Wassers bei derselben Temperatur in 1 g der Lösung wie folgt ermittelt werden:

1) Masse = Volumen × Dichtigkeit.

Für die Masseneinheit ist

$$\text{Volumen} = \frac{1}{\text{Dichtigkeit}}.$$

2) Ist der Gehalt an Salz in 100 g der Lösung C g, so ist die Menge des Wassers in 1 g der Lösung = 1 — C/100 g; und aus der obigen Formel, indem man die Masse des Wassers durch seine Dichtigkeit dividiert, erhält man das Volumen des Wassers in 1 g der Lösung, d. h. das Volumen, welches jene Menge Wasser im freien Zustande haben würde.

Bei der Bestimmung dieser Volumina ist der mögliche Fehler im Volumen der Lösung 0,00005, während beim Wasservolumen der Fehler 0,000005 für Konzentrationen von weniger als 0,6 % und bei höheren Konzentrationen 0,00001 beträgt.

Die folgenden Tabellen enthalten die gefundenen Resultate.

Die Temperatur betrug in alllen Fällen 18° C.

Natrium-Sulfat.

Gramm Salz in 100 g Lösung	Gramm-Mol. per Liter	Dichtigkeit bei 18°	Vol. (V) von 1 g Lösung (c. c.)	Vol. (V') von Wasser in 1 g Lösung (c. c.)	V — V'
.8338	.05915	1.00625	.99379	.99302	.00077
.5560	.03935	1.00369	.99633	.99580	.00053
.4187	.02959	1.00249	.99752	.99718	.00034
.2809	.01983	1.00123	.99879	.99856	.00023
.2593	.01830	1.00101	.99899	.99877	.00022
.1727	.01218	1.00022	.99978	.99964	.00014
.1299	.009157	.99980	1.00020	1.00007	.00013
.08708	.006136	.99947	1.00052	1.00050	.00002

Es scheint also, dass alle Lösungen dieses Salzes, welche untersucht worden sind, ein grösseres Volumen haben als das Wasser, welches sie enthalten, in freiem Zustande haben würde. Der Ueberschuss des Volumens eines Grammes der Lösung über jenes ihres Konstitutions-Wassers, was wir die Ausdehnung der Lösung nennen wollen, ist aus der obigen Tabelle zu ersehen. Es ist also keine Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass irgend eine Lösung, wie verdünnt sie auch immer sein möge, eine negative Ausdehnung oder Zusammenziehung besitzt.

Cadmium-Sulfat.

Gramm Salz in 100 g Lösung	Gramm-Mol. per Liter	Dichtigkeit bei 18°	Vol. (V) von 1 g Lösung (c. c.)	Vol. (V') von Wasser in 1 g Lösung (c. c.)	V — V'
1.0755	05227	1.00933	.99076	.99059	.00017
.7175	.03475	1.00576	.99427	.99418	.00009
.5409	.02615	1.00399	.99602	.99595	.00007
.3631	.01752	1.00228	.99773	.99773	.00000
.2721	.01312	1.00145	.99855	.99865	—.00010
.1812	.008730	1.00055	.99945	.99955	-.00010
.1363	.006563	1.00005	.99995	1.00000	—.00005
.08932	.004299	.99962	1.00038	1.00047	—.00009

Diese Resultate liegen denjenigen sehr nahe, welche Dr. Mac Gregor*) aus Grotrians**) Beobachtungen erwartete. Hier ist eine 0,36% Lösung die konzentrierteste Lösung, deren Volumen kleiner ist als dasjenige des Konstitutions-Wassers im freien Zustande; und 0,2% ist die Stärke der Lösung, welche die grösste Volumverminderung aufweist.

Mangan-Sulfat.

Gramm Salz in 100 g Lösung	Gramm-Mol. per Liter	Dichtigkeit bei 18°	Vol. (V) von 1 g Lösung (c. c.)	Vol. (V') von Wasser in 1 g Lösung (c. c.)	V — V'
1.0611	.07152	1.00915	.99093	.99074	.00019
.8357	.05619	1.00685	.99320	.99300	.00020
.7083	.04757	1.00566	.99437	.99428	.00009
.5732	.03844	1.00431	.99571	.99563	.00008
.5574	.03738	1.00412	.99590	.99579	.00011
.4198	.02811	1.00278	.99723	.99717	.00006
.3820	.02557	1.00242	.99759	.99754	.00005
.3509	.02348	1.00214	.99786	.99782	.00004
.2876	.01923	1.00151	.99849	.99849	.00000
.2817	.01884	1.00146	.99854	.99855	—.00001
.2500	.01672	1.00114	.99886	.99886	.00000
.2000	.01338	1.00065	.99935	.99936	—.00001
.1155	.007712	.99982	1.00019	1.00021	—.00002

*) Soc. cit. **) Wied. Ann., 18, 191, 1883.

Die Beobachtungen sind nicht genügend genau, um mit Bestimmtheit zu sagen, dass hier eine Zusammenziehung vorhanden ist, sondern sie zeigen nur eine 0,28% Lösung als die konzentrierteste Lösung an mit einem Volumen, das kleiner ist als das, welches ihr Konstitions-Wasser im freien Zustande haben würde.

Bei dem Eisensulfat wurden die untersuchten Lösungen dadurch hergestellt, dass das Salz direkt mit Wasser gemischt wurde. Das Wasser wurde frisch gekocht, damit es von der etwa in ihm gelösten Luft möglichst befreit wurde. Da dieses Salz die Eigenschaft besitzt, dass es sich nach erfolgter Lösung allmählich zersetzt, so wurde jede Lösung so bald wie möglich nach ihrer Herstellung analysiert. Das spezifische Gewicht der Lösung wurde alsdann bestimmt und eine andere Analyse vorgenommen. In allen Fällen lag der Unterschied zwischen den Resultaten der Analyse innerhalb der Grenzen des experimentalen Fehlers.

Die zur Analysis angewandte Burette war von Mohr'scher Konstruktion mit Hahnstopfen aus Glas. Sie hatte ein Fassungsvermögen von 50 ccm und war eingeteilt in 0,1 ccm. Mittels der Erdmann'schen Vorrichtung konnte man 0,025 ccm ablesen. Korrekturen wurden, falls notwendig, an den Voluminis zwischen den Teilstrichen je eines Kubikcentimeters vorgenommen. Man fand diese, indem man das hinzugefügte Wasser bei einer bekannten Temperatur wog.

Zur Analyse wurde eine Lösung von Kaliumpermanganat hergestellt und seine Starke mehrere Male sorgfaltig dadurch bestimmt, dass sie mit einer abgewogenen Menge von Oxalsäure bei 60° titriert wurde. Indem man die Oxalsäure auf ihre äquivalente Menge von Eisensulfat reduzierte, zeigten die Ergebnisse der Titration, dass 1 ccm der übermangansauren Kalilösung einer Lösung von Eisensulfat gleichwertig war, welche die folgende Anzahl von Grammen pro ccm enthielt: 0,01553, 0,01550, 0,01548, 0,01554, welche einen Mittelwert von 0,1551 ergeben und einen möglichen Fehler von etwa 0,2% anzeigen. Da eine Lösung von übermangansaurem Kali sich allmählich zersetzt, wurde die Stärke der zur Analyse benutzten Lösung von Zeit zu Zeit untersucht.

Um eine Lösung zu analysieren, wurde eine bestimmte Menge mittels einer Pipette herausgenommen und in ein Becherglas gestellt, ein Krystall von Soda und etwas Schwefelsäure hinzugefügt, so dass die entstehende Kohlensäure die Lösung so weit wie möglich vor der Berührung mit der Luft schützte. Diese wurde dann mit der übermangansauren Kalilösung titriert. Bei der Titration einer Lösung von 0,5 Konzentration differiert der Betrag an erforderlichem übermangansauren Kali vom Mittelwerte um mehr als 0,025 ccm, was einen möglichen Fehler von 0,1% andeuten würde. Daher ist der mögliche gesamte Fehler in der Konzentration 0,3%.

Bei Lösungen mit einer Konzentration von weniger als 0,3 würde ein Fehler von 0,3% in der Konzentration einen Fehler von der 6. Dezimalstelle des Volumens von Wasser in einem Gramm der Lösung hervorrufen. Bei Konzentrationen zwischen 0,3 und 0,6 würde der Fehler 0,00001 sein.

Eisen-Sulfat.

Gramm Salz in 100 g Lösung	Gramm-Mol. pro Liter	Dichtigkeit bei 18°	Vol. (V) von 1 g Lösung (ccm)	Vol. (V') von Wasser in 1 g Lösung (ccm)	V—V'
.9878	.06564	1.00832	.99174	.99148	.00026
.8668	.05672	1.00709	.99296	.99269	.00027
.6921	.04586	1.00551	.99452	.99444	.00008
.6398	.04237	1.00499	.99503	.99496	.00007
.5240	.03467	1.00388	.99614	.99613	.00001
.4850	.03208	1.00357	.99644	.99651	— .00007
.3614	.02387	1.00233	.99765	.99775	— .00010
.3110	.02053	1.00186	.99812	.99825	— .00013
.2212	.01795	1.00091	.99907	.99915	— .00008
.2001	.01320	1.00068	.99930	.99936	— .00006
.1708	.01126	1.00035	.99965	.99966	— .00001
.1386	.009134	1.00000	1.00000	.99998	+ .00002

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass eine 0,5 %-Lösung die konzentrierteste Lösung ist, welche eine Volumverminderung erzeugt, da die grösste Volumverminderung bei einer 0,31 %-Lösung entsteht.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Bestimmungen, die sich auf Dijken's Beobachtungen stützen:

Ammonium-Sulfat.

Gramm Salz in 1000 g Lösung	Gramm-Mol. pro Liter	Spezifisches Gewicht 16°/16°	Vol. (V) von 1 g Lösung bei 16° (ccm)	Vol. (V') von Wasser in 1 g Lösung bei 16° (ccm)	V—V'
0.5514	.004523	1.000347	1.00068	1.00047	.00021
1.1251	.009232	1.000704	1.00032	.99990	.00042
2.3114	.018980	1.001436	.99960	.99871	.00089
4.5840	.037694	1.002823	.99821	.99643	.00178
10.0893	.083234	1.006093	.99496	.99093	.00403
20.0138	.16608	1.012023	.98914	.97761	.01153
40.5236	.34030	1.024117	.97744	.96046	.01698
56.8536	.48189	1.033690	.96840	.94411	.02429

Lithium-Sulfat.

Gramm Salz in 1000 g Lösung	Gramm-Mol. pro Liter	Spezifisches Gewicht 16°/16°	Vol. (V) von 1 g Lösung bei 16° (ccm)	Vol. (V') von Wasser in 1 g Lösung bei 16° (ccm)	V—V'
4.8526	.04414	1.002469	.99856	.99617	.00239
10.9128	.09981	1.005549	.99346	.99010	.00336
17.9016	.16431	1.009113	.99199	.98310	.00889

Ich gebe weiter sowohl die oben erhaltenen Resultate und jene aus der schon erwähnten Arbeit MacGregors:

Sulfate, welche die Zusammenziehung aufweisen.

	Konzentration der schwächsten untersuchten Lösung	Ausdehnung in ccm	Beobachter
Ammonium	.055 %	.00021	Dijken
Ammonium-Aluminium	1.50 "	.00111	Gerlach
Ammonium-Eisen	2.76 "	.00513	"
Ammonium-Natrium	4.99 "	.01732	Schiff
Beryllium	3.40 "	.00462	Mendelejeff
Ferri-Eisen	10. "	.01242	Gerlach
Wasserstoff-Kalium	5. "	.01454	Kohlrausch
Lithium	.48 "	.00239	Dijken
Magnesium-Kalium	3.43 "	.00407	Schiff
Kalium	1. "	.00147	Hassenfratz
Kalium-Aluminium	.72 "	.00041	MacGregor
Natrium	.13 "	.00013	Author
Kalium-Eisen	2.85 "	.00416	Gerlach

Sulfate, welche die Zusammenziehung aufweisen.

	Konzentration der schwächsten untersuchten Lösung		Ausdehnung in ccm	Beobachter
Cadmium	.36 %	.21	.00013	Grotian Author
Cobalt	5.5 „	2.8	.00064	Morrison
Kupfer	5.2 „	2.9	.00033	Kohlrausch Thomsen MacGregor
Ferro-Eisen	.31 „	.31	.00013	Author
Magnesium	3.3 „	1.6	.00075	MacGregor
Nickel	8.5 „	4.3	.0004	Faver & Valson Nicol
Zink	5.9 „	2.7	.0004	MacGregor

Aluminiumsulfat kann gleichfalls in die obige Tabelle eingeschlossen werden, da Morrison's Beobachtung mit der Gerlach's es wahrscheinlich machen, dass diese Salze Zusammenziehung aufweisen. Bei Sulfaten, welche keine Zusammenziehung gezeigt haben, gebe ich die Konzentration der schwächsten untersuchten Lösung an und den Wert der Ausdehnung fur jene Lösung.

Bei näherer Prüfung der letzten zwei Tabellen findet man 1. dass in der ersteren Tabelle jedes Metall zweiwertig ist, und infolgedessen nur ein Atom in Molekül vorhanden ist, während in der letzten Tabelle jedes Metall, ausser Beryllium, mehr als ein Atom im Molekül seines Sulfates hat. Soweit also die zuverlässigen Daten uns in den Stand setzen, uns ein Urteil zu bilden, scheint daher diese Eigenschaft den Sulfaten der zweiwertigen Metalle eigentümlich zu sein. Die einzige Ausnahme davon bildet Beryllium, und dieses ist nur in einer Lösung geprüft worden, deren Konzentration 3,4 % betrug. Meine Arbeit war nicht von genügender Genauigkeit, um eine Volumverminderung bei Mangan festzustellen, macht sie aber wahrscheinlich. Die Volumverminderung von Aluminium ist zweifelhaft. Wenn Aluminium in der ersten Tabelle enthalten wäre, so würden die Ergebnisse andeuten, dass die Sulfate der zweiwertigen Metalle eine Volumverminderung aufweisen, diejenigen der ein wertigen Metalle aber nicht; diejenigen von dreiwertigen Metallen können beides, während diejenigen zweiwertiger Metalle es gleichfalls nicht können.

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy*. (Schluss.)

Das Volumen der Lösung betrug 250 ccm. Die Einwirkung dauerte in jedem Falle 48 Stunden. Die Verluste sind in Tabelle XV zusammengestellt; sie sind etwas kleiner als vorher und konnen unter $\frac{M}{1000}$ vernachlässigt werden. In diesem Falle wurde $\frac{M}{2000}$ nicht bestimmt. Der Vorteil der Lage in der Nähe der Oberfläche und der Luft wird veranschaulicht durch einen Vergleich von No. 5 und 8. Wenn das Gold nahe der Oberfläche einer $\frac{M}{400}$ Lösung aufgehängt war, betrug der Verlust 21,44 mg in 48 Stunden oder fast $^1/_2$ mg per Stunde; wenn der Streifen am Grunde desselben Volumens einer ähnlichen Lösung sich befand, betrug der Totalverlust nur 8,7 mg oder kaum $^1/_3$ so viel.

Tabelle XV.
Löslichkeit von Gold in Kalium-Cyanid von verschiedener Stärke in 48 Stunden.

No.	Stärke des Cyanids	KCy. %	Goldverlust in 48 Std. mg.
1	$\frac{M}{100,000}$	0.000065	—
2	$\frac{M}{10,000}$	0.00065	0.06
3	$\frac{M}{1000}$	0.0065	4.33
4	$\frac{M}{800}$	0.008	3.86
5	$\frac{M}{400}$	0.016	21.44
6	$\frac{M}{200}$	0.0325	36.57
7	$\frac{M}{100}$	0.065	42.79

Sämtliche Resultate sind in Fig. 120 zusammen mit dem Spannungszustand des Goldes durch die Kurven *a*, *b*, *c* und *d* dargestellt. Nach der Spannungs-Kurve wird die Spannung = 0 für eine Cyanidlösung von 0,00675 M oder etwa 0,044 %; und es ist ganz merkwürdig, dass dieses Resultat sehr nahe der Grenze der Stärke liegt, die die Praxis bereits nachgewiesen hat. Nichtsdestoweniger sind in der Praxis Lösungen von 0,01 % und weniger angewendet worden; und meine Versuche zeigen, dass die Lösung bis zu $\frac{M}{2000}$ oder 0,00325 % und vielleicht bis zu $\frac{M}{4000}$ oder 0,0016 % KCy einwirkt.

Ein scheinbarer Widerspruch.

Obwohl man sieht, dass die Kurven für die Löslichkeit sämtlich sehr nahe der Spannungskurve verlaufen, scheint die Thatsache, dass die Wirkung für den Wert Null des Potentials des Goldes fortbesteht, dem Nernst'schen Gesetze zu widersprechen. Jedoch ist dieser Widerspruch nur ein scheinbarer. Dies entspricht der neuen Theorie, dass (ausgenommen die unendlich kleinen Beträge, welche zur Erzeugung des statischen Spannungszustandes notwendig sind) die Ionen nur paarweise entstehen oder verschwinden können; d. h. für jedes Ion mit positiver elektrischer Ladung muss ein Ion mit einer gleichen negativen

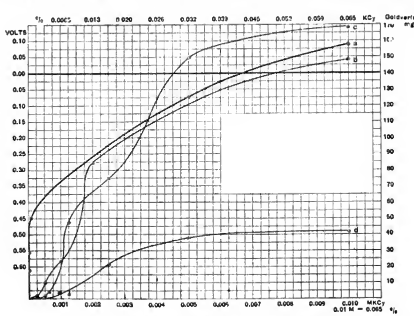


Fig. 120. Spannung und Löslichkeit von Gold in Kalium-Cyanid.

Ladung entstehen. Wenn daher ein positives Ion entsteht, muss ein anderes positives Ion verschwinden, oder ein negatives muss ebenfalls augenblicklich erscheinen. (Bei Ionen mit wechselnder Wertigkeit ist ein Ion, das eine zweifache oder dreifache Wertigkeit besitzt, natürlich zwei oder drei entgegengesetzt elektrischen einwertigen Ionen gleich.)

Z. B. besteht in meinen Versuchen zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Goldes in Kaliumcyanidlösung in Bezug auf die Normalelektrode dieses Paar aus:

$$\frac{\text{Gold} : \text{KCy}}{\text{KCl, HgCl} : \text{Hg.}}$$

Wenn das Gold sich löst, wandert das positive Gold vom Golde mit positiver Ladung, und damit die Lösung weiter vor sich gehen kann, muss ein gleicher Strom von positiven Ionen mittels des Kaliums durch die Lösung nach dem Quecksilber fliessen. Die Kalium-Ionen treiben schliesslich einige der Quecksilber-Ionen aus, die in dem die Elektrode bildenden Quecksilber niedergeschlagen werden, wobei sie gleichzeitig ihre Ladung an positiver Elektrizität an dasselbe abgeben. Sogleich entsteht ein entsprechender Strom negativer Ionen in entgegengesetzter Richtung. Zuerst Chlor und dann Cyan bewegen sich in entgegengesetzter Richtung nach dem Golde, und dieses bildet mit dem Cyan das komplexe negative Ion $(AuCy_2)(-)$ nach der Formel

$$Au(+) + Cy(-) = (AuCy_2)(-).$$

Die Wirkung dieses Paares dauert so lange, als die elektromotorische Kraft der Kombination grösser als Null ist, und, wie wir bei meinen Versuchen gesehen haben, lange nachher, nachdem die elektromotorische Kraft des Goldes in der verdünnten Cyanid-Lösung Null geworden ist. Denn das Bestreben der Quecksilber-Ionen, ihre Ladung an die Quecksilberelektrode abzugeben, kann nur durch die plötzliche Lösung des Goldes einen Strom verursachen, d. h. das Bestreben der positiv elektrischen Ionen des Quecksilbers, die Ladung abzugeben, kann die Lösung des Goldes verursachen, lange nachdem seine eigene elektromotorische Kraft zu wirken aufgehört hat.

Die elektromotorische Kraft des Sauerstoffes der Luft als hinreichende Ursache der Lösung des Goldes in Cyanidlösungen.

Es giebt noch einen anderen Körper, der zur Bildung negativer Ionen wesentlich beiträgt. Dies ist der Sauerstoff der Luft. Bei Anwesenheit von Wasser sucht das Molekul des Sauerstoffes O_2 den ionischen Zustand anzunehmen, indem es sich mit dem Wasser vereinigt und vier negativ elektrische Ionen bildet, also:

$$O_2(\pm) + 2H_2O(\pm) = 4(OH)(-).$$

Wenn nun, wie Traube vorausgesehen hat, Metalle sich in Gegenwart von Sauerstoff lösen, verbindet sich ein Molekul des letzteren direkt mit zwei Atomen des potential entstehenden Wasserstoffes), also:

$$O_2 + 2H = H_2O_2.$$

Nachher trennen sich die Peroxyde des Wasserstoffes in zwei negative Hydroxyl-Ione, welche dadurch, dass sie in die Lösung mit negativen elektrischen Ladungen eindringen, einen Strom in derselben Richtung zu erzeugen suchen, in welcher die positiv elektrischen Quecksilber-Ionen beim Verlassen der Lösung fliessen, d. h Sauerstoff kann bei der Lösung des Goldes dieselbe Rolle spielen, wie die Quecksilber-Ionen in der oben erwähnten Normalelektrode.

Die Wichtigkeit eines reichlichen Sauerstoffvorrates wird durch die Kurven in Fig. 120 veranschaulicht. In Kurve c ist, obwohl nur ¼ so viel Cyanid als bei Kurve b vorhanden ist, der Betrag des gelösten Goldes grösser, ausgenommen für die sehr verdünnten Lösungen. Der in die Augen springende Schluss ist daher, dass der Luftgehalt grösser ist. Da der Cyanid-Vorrat in beiden Fällen gross ist, bestimmt die Sauerstoffmenge den Grad der Löslichkeit. Da für verdünnte Lösungen der Betrag des gelösten Sauerstoffes bei b genügend gross ist, ist das grössere Volumen des Cyanids der bestimmende Faktor, und der in b gelöste Betrag ist in diesem Falle grösser als in c.

Eine interessante Bestätigung dieser Ansichten findet man bei Maclaurin's Versuchen über die Löslichkeit des Goldes in einer mit Sauerstoff gesättigten Kaliumcyanidlösung*). Er führte zwei Reihen von Versuchen mit Goldstreifen in Lösungen von verschiedenen Stärken aus. Die einen Versuche wurden während 3 Stunden ruhig stehen gelassen, während die zweiten bewegt wurden. Die sich ergebenden Verluste sind in folgender Tabelle XVI enthalten:

*) Journal Chemical Society LXIII, p. 731.

Tabelle XVI.

KCy, %	1	5	10	20	30	40	50
Gold-Verlust, mg.*)	8.45	13.55	15.40	11.15	8.55	5,8	5.05

*) Kurve A, Fig. 121.

KCy, %	1	4.9	9.4	19.93	29.9	39	47.3
Gold-Verlust,*) mg.	18.7	47.2	39.1	31.4	21.1	14.2	10.8

In beiden sieht man, dass eine rasche Zunahme der lösenden Kraft aufwärts bis zu etwa 8 oder 10% KCy eintritt; dann fällt sie wieder allmählich, bis bei 50% die Löslichkeit des Goldes weniger als 1% beträgt. Die Wichtigkeit dieser von Maclaurin entdeckten Beziehung ist, glaube ich, vorher niemals gewürdigt worden. Ist es nicht merkwürdig, dass die starke Cyanidlösung weniger Gold als eine schwache auflösen sollte, während die elektromotorische Kraft des Goldes beständig zunimmt?

Im Lichte der neuen Theorie ist aber der Grund dafür nicht weit zu suchen, denn niemals wird die elektromotorische Kraft des Goldes gross genug, um ohne äussere Hilfe irgend welche andern positiven Ionen zu verdrängen, wie jene des Kaliums im Cyanid oder der Wasserstoff im Wasser; und wenn dies nicht der Fall ist, können die Gold-Ionen sich nicht mehr bilden, noch kann das Gold sich lösen. Aus diesem Grunde (wie Maclaurin, ich und andere gezeigt haben) löst sich Gold in Cyanidlösungen nicht bei Anwesenheit von Sauerstoff oder eines gleichwertigen Stoffes. Mit anderen Worten, wenn nicht irgend ein anderes negatives Ion wie (OH) (—), (Cl) (—) oder (Br) (—) hinzugefügt wird, oder irgend ein anderes positives Ion wie (K) (+) etc. durch irgend eine äussere Kraftquelle verdrängt wird, so kann eine Aktion nicht vor sich gehen. Gewöhnlich liefert der Sauerstoff der Luft diese Energie; wie wir oben gesehen haben, löst derselbe sich in der Lösung, und liefert die zur Lösung des Goldes notwendigen negativen Ionen.

Maclaurin hat auch den Schlüssel zu der unregelmässigen Wirkung der starken Cyanidlösungen gefunden. Er zeigte thatsächlich, dass Sauerstoff in starken Cyanid-Lösungen weniger löslich ist als in schwachen. Die folgenden Ergebnisse für den Löslichkeitskoeffizienten des Sauerstoffkoeffizienten in KCy sind aus seinen Kurven durch Interpolation entnommen.

Tabelle XVII.

Stärke KCy %	1	5	10	20	30	40	50
Löslichkeit %	0.0295	0.0235	0.019	0.014	0.0103		
„ %	0.0290	0.022	0.018	0.013	0.008	0.005	0.003

Ich habe die Ergebnisse der obigen Versuche Maclaurin's umgezeichnet, um sie mit meinen eigenen besser vergleichen zu können. Ich habe sowohl die Goldverluste Maclaurin's als auch die Kurve für die zweiten Werte seiner Löslichkeitskoeffizienten des Sauerstoffes in Figur 121, desgleichen habe ich die Spannungskurve für Gold aus meinen eigenen Experimenten hinzugefügt.

Es ist also klar, warum zwischen 5 und und 6% ein Maximum der Löslichkeit vorhanden sein soll. Zwei Ursachen bewirken die Lösung des Goldes. Erstens die elektromotorische Kraft des Goldes selbst, welche allein zu diesem Zwecke unzureichend ist, und zweitens die Kraft der Hydroxyl-Ionen. Wenn wir die letzteren proportional der Löslichkeit des Sauerstoffes annehmen, so sehen wir, dass die beiden Kräfte, welche die Lösung des Goldes zu bewirken suchen, dahin streben, sich in umgekehrtem Verhältnis zu vergrössern. Ferner, dass die elektromotorische Kraft des Goldes sehr rasch zunimmt.

Die Löslichkeit des Sauerstoffes (und, wie wir angenommen haben, der Hydroxyl-Ionen) ist ein Maximum für reines Wasser und sinkt in dem Grade, wie die Spannung des Goldes sich vergrössert. Zwischen 5 und 10% haben diese beiden Faktoren ihre grösste Wirkung. Ueber jenen Punkt hinaus verlaufen die Löslichkeitskurven der Lösung für Sauerstoff und Gold fast parallel zu einander.

Keiner von diesen beiden Faktoren allein ist imstande, den Maximalpunkt der Löslichkeitskurven zu erklären. Wenn die Anwesenheit von Sauerstoff die einzige Ursache wäre, würde die grösste Löslichkeit bei verdünnten Lösungen eintreten. Da beide aber zusammen wirken, liegt die grösste Wirkung zwischen diesen Extremen. So weit ich gesehen habe, ist dieses umgekehrte Verhältnis zwischen der elektromotorischen Kraft des Goldes und jener des Sauerstoffes in Cyanidlösungen von verschiedener Stärke als kontrollierender

*) Kurve B, Fig. 121.

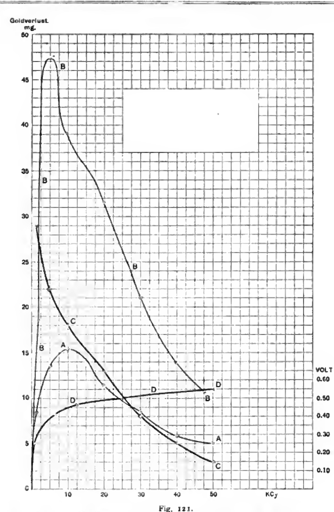


Fig. 121.

Löslichkeit des Goldes und Sauerstoffes in KCy. (Nach den Versuchen Max Laorios umgezeichnet.)

A. Goldverlust in mit Sauerstoff gesättigter Lösung. (Maclaurin.) Einwirkung 3 Std.
B. Goldverlust in mit Sauerstoff gesättigter Lösung. (Maclaurin.) Einwirkung 2 Std.
C. Löslichkeit des Sauerstoffes in KCy-Lösung. % Volumen × 1000 (Maclaurin).
D. Spannungskurve von Gold (Christy).

Faktor bei der Bestimmung der Löslichkeit des Goldes in solchen Lösungen nie vorher bemerkt worden. In gewissem Sinne ist dies ein Wendepunkt bei der Diskussion und verdient daher ein wenig Beachtung.

Das ionisierende Bestreben des Sauerstoffes ist durch eine Zelle gemessen worden, welche eine Platinelektrode enthält, die zur Aufnahme von Sauerstoff dadurch geeignet gemacht wird, dass sie mit Platinschwamm überzogen wird.

Wenn diese bei atmospharischem Druck in Sauerstoff, und das Ende des Drahtes in $\frac{M}{1}$ Schwefelsäure getaucht wird, und diese letztere mit der Normal-Elektrode verbunden

wird, löst sich das Quecksilber, und ein positiver Strom fliesst durch die Lösung vom Quecksilber nach dem Platin mit einem Potential von + 0,75 Volt.

Dieser Strom ist entgegengesetzt gerichtet demjenigen, der durch die elektromotorische Kraft des Quecksilbers erzeugt wird, d. i. — 0,560 Volt; folglich ist die elektromotorische Kraft des Sauerstoffes bei atmosphärischem Druck in Berührung mit Platinschwamm in $\frac{M}{1}$ Schwefelsaure gleich der Summe aus diesen, oder 1,31 Volt. Sie ist negativ, also: — 1,31 Volt, da ja negative Ionen erzeugt werden und die Lösung durch sie negativ elektrisch gemacht wird.

Wenn die obige Bestimmung richtig ist, so folgt, dass, wenn wir an Stelle der Normal-Elektrode in der obigen Kombination ein Gefäss stellen, das eine Goldelektrode und eine so schwache Kaliumcyanidlösung enthalt, dass das Potential des Goldes nicht blos Null ist, sondern ebenso niedrig als das des Quecksilbers, also — 0,560, selbstverständlich eine ähnliche Spannung von + 0,75 bestehen sollte; in diesem Falle aber würde das Gold anstatt das Quecksilber sich auflösen, und der positive Strom würde durch die Lösung vom Gold nach dem Platin wie vorher fliessen. In diesem Falle musste man naturlich eine $\frac{M}{1}$ Lösung von K_2SO_4, KCl oder irgend eines anderen neutralen Salzes zwischen die H_2SO_4 und die KCy-Lösung einschalten, um ihre direkte Einwirkung auf einander zu verhindern.

Nun absorbiert und ionisiert Gold nicht so schnell wie Platin, aber es wirkt ähnlich, obwohl in viel geringerem Masse. Um die Richtigkeit dieser Ansichten zu zeigen, nahm ich zwei kleine Porzellangefässe, B u. O (Fig. 122), in welche die beiden Elektroden b u. o eintauchten. Es waren Goldstreifen, welche von Platinzangen gehalten wurden und mit einem Spiegelgalvanometer G von 3000 Ohm Widerstand einschliesslich der Zelle und einem Widerstand R von 30000 Ohm verbunden waren. Die Lösungen in beiden Zellen sind elektrisch durch die Flüssigkeit des Syphons C mit einander verbunden.

Es ist sehr schwierig, eine Cyanidlösung gänzlich frei von Sauerstoff herzustellen, und unmöglich, dieselbe rein zu erhalten, wenn sie nicht hermetisch verschlossen ist. Es wurde die folgende Methode gewählt. Ein Liter destillierten Wassers wurde unter einer Filterpumpe gekocht, und als der grösste Teil des gelösten Sauerstoffs entfernt war, wurde Kaliumcyanid hinzugesetzt und das Kochen einige Minuten lang fortgesetzt, um die während der Lösung des Cyanids absorbierte Luft herauszutreiben. Ein Kork wurde mit zwei Röhren versehen, und nachdem die lange Röhre unter die Oberfläche geschoben war, brachte man auf die Oberfläche eine Schicht Paraffin-Oel, um die Luft abzuschliessen. Das Ende des Entladungsrohres wurde durch einen Kork verschlossen gehalten, wenn der Apparat nicht in Gebrauch war. Es war leicht, durch Hineinblasen in das kurze Rohr auf die Oberfläche des Oeles, jede beliebige Menge der Lösung zu entladen; allerdings gelangte dadurch jedesmal eine kleine Menge Luft in die Lösung. Nach Abkühlung wurde die Lösung titriert, und man fand einen Gehalt von KCy von 0,62°/₀ vor. Eine ähnliche 0,621°/₀ KCy-Lösung wurde hergestellt und mit Sauerstoff fast gesättigt.

Mittels des Galvanometers G und des Widerstandes R ergab eine Latimer-Clark-Zelle eine Abweichung von 7 Skalenteilen. Das Gefäss B (Fig. 122) enthielt 12 ccm von gekochter 0,62°/₀ KCy-Lösung und O ein gleiches Volumen von 0,621°/₀ KCy-Lösung, die mit Sauerstoff vermischt war. Beim Eintauchen der Goldstreifen wurde der Streifen in B negativ elektrisch, d. h. der positive Strom floss von B durch die Lösung nach O mit einer EMK = + 0,02 Volt. Wenn die Flussigkeiten in B und O mit Paraffin-Oel bedeckt waren, um die Luft abzuschliessen, stieg die EMK bis auf + 0,108 Volt. Schüttelte man die Elektrode O leise, so stieg die EMK auf + 0,185 Volt; schüttelte man B ein wenig, so fiel sie auf + 0,08 Volt (wegen des absorbierten Sauerstoffs). Wenn man den Widerstand von 30000 Ohm ausschaltet, den des Galvanometers dagegen lässt, so wuchs die Abweichung bis auf 6,5 Skalenteile, die sich beim Einschalten des Widerstandes R auf 0,6 Skalenteile oder + 0,12 Volt verringerte.

Diese fallt allmählich auf 0,2 Skalenteile oder + 0,04 Volt, welcher Zustand etwa zwei Stunden andauert. Nach dieser Zeit wurde der Widerstand ausgeschaltet, und die Abweichung stieg bis zu 2,5 Skalenteilen und beim Schütteln auf 12. Hierauf sank sie wieder auf 2,7, die zwei Stunden länger beständig anhielt. Nacb dieser Zeit, also vier Stunden im ganzen, wurden die Elektroden herausgenommen und mit Benzin von Oel und der Lösung gereinigt. Man fand, dass

*) Le Blanc, Electro Chemistry, p. 221.

die Elektroden einen Gewichtsverlust erlitten hatten, wie folgt:

b verlor 1,28 mg und o 1,73 mg.

Die in den Gefässen B und O und im Syphon C befindlichen Lösungen wurden gleichfalls untersucht, wobei sich folgende Resultate ergaben:

B enthielt 1,25 mg, O 1,68 mg und C 0,06 mg Gold.

Der Gesamtverlust der Elektroden betrug also 3,01 mg, während der gefundene auf 2,99 mg sich belief. Die Differenz von 0,02 mg wurde wahrscheinlich beim Waschen der Elektroden verloren,

Dieser von vielen andern bestätigte Versuch zeigt deutlich, dass der positive Strom von dem entoxydierten nach dem oxydierten Cyanid fliesst, genau so, wie die Theorie er-

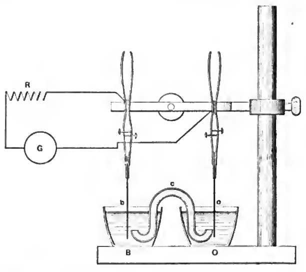


Fig. 122.
Apparat zur Darstellung der lokalen elektrolytischen Wirkung in einer Luft enthaltenden Gold-Cyanid-Lösung.

geben würde. Die Thatsache, dass in der mit Sauerstoff angereicherten Lösung mehr Gold gelöst wird, als in der anderen, steht dem Anzeigen des Galvanometers nicht entgegen.

Die Lösung des Goldes in dem Gefäss O erfolgt wahrscheinlich durch die wohlbekannte Erscheinung der »lokalen Wirkung«. Der Strom, welcher durch den Syphon fliesst, hat einen Widerstand von 3000 bis 33000 Ohm zu überwinden, während die lokale Wirkung stets da eintritt, wo ein OH (—) Ion mit Gold und KCy in Berührung kommt. Er verursacht hier einen »Kurzschluss« und vervollständigt sich auf dem Goldstreifen auf jedem von Sauerstoff freien Punkte, ohne durch den ganzen äusseren Stromkreis hindurchzugehen.

Es muss bemerkt werden, dass die Thatsache, dass 1,73 mg Gold in O gelöst worden gegen 1,28 in B, mir beweist, dass in B etwas Sauerstoff enthalten war, wenngleich weniger als in O, und dass die Lösung in jedem einfach im Verhältnis zum anwesenden Sauerstoff stand. Aber dies spricht nicht für die absolute Verurteilung des Galvanometers, welches zeigt, dass der positive Strom während der Dauer des Versuches vom Streifen b durch die Lösung nach Streifen o fliesst. Die einzige Erklärung, welche übrig bleibt, ist die, welche ich gegeben habe. Zweifellos trat in Zelle O eine bedeutende lokale Wirkung auf. Dass dies der Fall war, wird auch durch die Thatsache augenscheinlich, dass die Wirkung gleichförmiger über die Oberfläche von B verteilt war, während der Streifen o nicht gleichmässig beeinflusst wurde, sondern in bemerkenswerter Weise gelöst wurde. Diese Streifen und namentlich einige der später zu beschreibenden (aus Wasserstoffsuperoxyd) wurden meistens nicht an den Ecken zerfressen, wie man es eigentlich erwarten sollte, sondern längs vertikaler Linien. In einigen Fällen wurden sie längs

dieser Linien derartig zerfressen, dass nichts übrig blieb ausser einem dünnen Goldblättchen. Es schien, dass die lokale Wirkung eher längs dieser Linien begann, als an den Ecken, welche Thatsache aus den durch die Verteilung des Sauerstoffes entstehenden Potentialdifferenzen hervorzugehen schien und dass sie, wenn sie einmal vorhanden war, sich selbst erhalten konnte.

Wahrscheinlich ist der Prozess in allen Fällen der Lösung des Goldes in durchlüfteten Cyanidlösungen, wie im obigen Fall, eine lokale elektrolytische Wirkung, obgleich es, da die Anwendung eines Galvanometers in einem solchen Falle unmöglich ist, schwierig sein würde, diese Annahme ausser durch Interferenz zu beweisen.

Bei allen solchen Versuchen muss man sich vergewissern, dass die Goldstreifen sich in demselben physikalischen Zustande befinden, da ja das Vorhandensein von mikroskopischen Ueberzugen oder unwägbaren Spuren von eingeschlossenem Gase eine merkenswerte Differenz des Potentials bei anscheinend gleichen Goldstreifen verursachen kann. Dies untersucht man am besten dadurch, dass die Streifen in derselben Lösung mit einander verglichen werden. Sie wirken ebenso, wenn sie sorgfältig durch Kochen mit der Säure gereinigt und dann mit destilliertem Wasser gespült und in einer Bunsenflamme gleichmässig geglüht werden. Werden sie jedoch in verschiedenen Teilen derselben Bunsenflamme erhitzt, so rufen sie häufig ganz merkenswerte Differenzen des Potentials bervor, welche durch die eingeschlossenen Gase entstehen.

Die Wirkung der Wasserstoff-Peroxyde. Das angewandte Wasserstoffsuperoxyd war **Marchand's** Medicinal, das 3% Peroxyd enthielt, wie durch Titrierung mit Kaliumpermanganat bestimmt wurde. Nach der neuen Theorie nimmt das H_2O_2 (+) aus dem Goldstreifen o, der positiv wird, zwei Einheiten negativer Elektrizität auf und trennt sich in 2 (OH) (—).

Beim ersten Versuch wurde eine den gewöhnlichen Betrag von absorbiertem Sauerstoff enthaltende $\frac{M}{1}$ KCy-Lösung angewandt, und 10 ccm dieser Lösung wurden sowohl in B wie O eingefüllt. Hierauf wurden Goldstreifen b und o in B und O eingetaucht und der Siphon eingeschaltet. Beide Streifen hatten dasselbe Potential. Der Siphon wurde entfernt und bei B 5 ccm Wasser und bei O 5 ccm Wasserstoffperoxyd hinzugefügt. Beim Einschalten des Syphons und der Elektroden wurde b elektronegativ, d. h. die Lösung in B wurde durch 0,66 Volt elektropositiv; oder mit anderen Worten, der positive Strom floss durch die Lösung von b nach o.

Ein anderes Experiment wurde mit gekochtem Wasser und 0,62% KCy gemacht, welches eine Woche lang mit einer 1/8 Zoll dicken Oelschicht bedeckt wurde. B und O wurden mit 10 ccm dieser Lösung gefüllt, und die Goldstreifen und der Siphon eingeschaltet. Die Streifen zeigten dasselbe Potential. Der Siphon wurde entfernt und bei B 2 ccm destilliertes Wasser und bei O 2 ccm Wasserstoffperoxyd hinzugefügt. Nachdem man gemischt und den Siphon wieder an seine Stelle gebracht hatte, stieg die Spannung auf + 0,57 Volt, d. h. der positive Strom floss durch die Lösung von b nach o. Um die Luft abzuschliessen, bedeckte man jede Lösung, ehe man den Siphon einsetzte, mit einer Paraffinölschicht von etwa 1/8 Zoll.

Der Widerstand von 30000 Ohm wurde hierauf ausgeschaltet und nur der des Galvanometers (3000 Ohm) beibehalten, worauf die Nadel, welche vorher eine Abweichung von 2,6 Skalenteilen zeigte, einen bedeutenden Ausschlag gab. (Die Skala war in 21 Teile eingeteilt.) Nachdem der in dieser Weise hergestellte Kurzschluss 1½ Stunden gewirkt hatte, zeigte sich beim Wiedereinschalten des Widerstandes von 30000 Ohm, dass die Spannung der Kombination sich noch in derselben Richtung befand, + 0,63 Volt. Der grosse Widerstand wurde hierauf abermals ausgeschaltet und die Kombination während der Nacht mit Kurzschluss behandelt. Am Morgen hatten sich einige Gasbläschen durch die Einwirkung des Peroxydes im oberen Teile des Siphons angesammelt und den Strom fast unterbrochen. Als man aber den Siphon wegnahm und wieder füllte, war die Spannung immer noch in derselben Richtung, + 0,55 Volt. Der grosse Widerstand wurde wieder ausgeschaltet und nur jener des Galvanometers beibehalten. Nach weiteren 5½ Stunden wurden die Elektroden herausgenommen, gereinigt und gewogen.

Die Gesamtzeit betrug also 23 Stunden.

Der in B befindliche Streifen hatte 13,25 mg, der in O dagegen nur 9,20 mg verloren. Es ist also offenbar, dass, trotz der im Gefäss O auftretenden lokalen Wirkung, im Gefäss B bei Abwesenheit des oxydierenden Agens mehr Gold gelöst wurde als in O, wo das oxydierende Agens einwirkte.

Um zu bestimmen, wie gross der Verlust in B sein könnte, der durch den eingedrungenen gelösten Sauerstoff hervorgerufen wurde, wurden 10 ccm derselben Lösung wie in B in ein ähnliches Gefäss gebracht, ein Goldstreifen halb darin eingetaucht und die Flüssigkeit mit Paraffinöl wie bei B und O bedeckt. Nach $19^1/_4$ Stunden waren 4,28 mg verloren gegangen. Ein gleicher Streifen, der ganz unter die Oberfläche der Lösung und des Oeles tauchte, verlor in 24 Stunden 2,64 mg. Diese Versuche beweisen, dass Luft durch die Oelschicht hindurchgedrungen war. Sie bewiesen offenbar auch, dass es, wenn man eine dickere Schicht angewandt hätte, praktisch möglich gewesen wäre, das Eindringen des Sauerstoffes und das Lösen des Goldes zu verhindern. In diesem Falle hatte man geeigneterweise eine dickere Schicht als $^1/_8$ Zoll anwenden müssen.

Der Versuch zeigt aber auch klar, dass der Betrag des Goldes, das auf diese Weise durch absorbierten Sauerstoff gelöst wurde, so viel geringer ist als der des Streifens b, dass die Lösung durch die elektromotorischen Kräfte der Kombination in der Weise, wie ich es erklärte, beeinflusst worden ist.

Derselbe Versuch wurde genau in derselben Weise wie vorher wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass zu den 10 ccm der 0,62%, KCy in B 1 ccm Wasser und zu den 10 ccm in O 1 ccm Wasserstoff-Peroxyd hinzugefügt wurde. Zuerst betrug die Spannung + 0,652 Volt, welche rasch auf 0,63 Volt fiel. Nachdem die Lösung 21 Stunden lang unter Einwirkung gestanden hatte, wobei alle Widerstände ausser dem Galvanometerwiderstande ausgeschaltet waren, war die Spannung nach Einschaltung der 30000 Ohm noch + 0.63 Volt. Hierauf wurde die Lösung nochmals 27 Stunden ohne die 30000 Ohm Widerstand behandelt; die Spannung betrug alsdann nach Einschalten der 30000 Ohm noch + 0,434 und stieg, nachdem sie einige Minuten auf einem Punkte stillstand, auf + 0,456 Volt. Bei diesem Punkte wurden die Elektroden nach 47 Stunden gereinigt und gewogen. Man fand, dass b 24,06 mg und o nur 13,25 mg verloren hatte. Hier ebenfalls floss der positive Strom durch die Lösung von b nach o, und es wurde wiederum in dem Sauerstoff nicht enthaltenden Gefäss mehr Gold gelöst als in dem andern.

Bei einigen anderen Versuchen mit Wasserstoffperoxyd trat in O eine grössere lokale Wirkung auf und der Streifen o verlor ebenso viel, in einigen Fällen sogar zweimal so viel wie Streifen b. Die genauen Bedingungen, welche diese lokale Wirkung beeinflussen, sind noch nicht gefunden.

Jedoch zeigte auch in diesen Fällen das Galvanometer, dass der positive Strom stets durch die Lösung von dem Streifen b nach dem mit dem Cyanid in Berührung stehenden Streifen o floss, welcher den Sauerstoff enthielt, und dass er von da durch den Goldstreifen o wieder zurück nach b, dem Ausgangspunkte, zurückkehrte.

Der negative Strom kann von dem in dem angesäuerten Cyanid eingetauchten Goldstreifen o nach dem Streifen b, der in dem nicht angesäuerten Cyanid sich befindet, auf zwei Wegen fliessen; nämlich:

1) Nach Ostwald*) erzeugt die Reaktion

$$O_2 + H_2 = 4OH \quad 4 \times 21000 \text{ Calorien.}$$

Wenn man dies als richtig annimmt, bildet das Sauerstoffmolekül O_2 mit dem Wasser 4 negative Hydroxylionen, 4(OH)(—); diese entnehmen von der Elektrode o eine negative Ladung und bewirken, dass das Ende der Goldelektrode positiv elektrisch wird. Nun wandern diese negativen Ionen durch die Lösung und erzeugen am andern Ende des Weges vier elektronegative Cyanionen 4(Cy)(—), welche ihre negative Ladung an die andere Goldelektrode b abgeben und so vier positive Goldionen, 4(Au)(+), zur Lösung bringen, welche mit acht Cyanionen vier komplexe negative Ionen bilden, $4\,(AuCy_2)(—)$.

Das vorhandene Wasser kann als nicht getrennt betrachtet werden, desgl. die verdünnte Lösung des Kaliumcyanids. Unter diesen Annahmen stellen sich die Reaktionen wie folgt dar:

$$O_2(\pm) + 2H_2O(\pm) + 4Au(\pm) + 8K(+) + 8Cy(-) \\ = 8K(+) + 4OH(-) + 4(AuCy_2)(-).$$

Diese ist jedoch der sog. Ellsner'schen Reaktion gleichwertig:

$$O_2 + 2H_2O + 4Au + K\,8Cy \\ = 4KAuCy_2 + 4KOH,$$

deren quantitative Richtigkeit Maclaurin**) nachwies.

2) Die andere Ansicht nach Traube ist von Bodlaender an der Bergakademie zu Clausthal***) ausgegangen. Er zeigt zuerst, in Uebereinstimmung mit Maclaurin und mir, dass die Reaktion

$$H_2O + 2Au + 4KCy \\ = 2KAuCy_2 + 2KOH + H_2,$$

welche Macarthur zur Erklärung der Lösung

*) Chemische Energie, p. 956.
**) Jour. Chem. Soc. Vol. LXIII, p. 728.
***) Zeitschr. für angewandte Chemie, 1896, p. 583.

des Goldcyanids in Cyanidlösungen vorschlug, nicht richtig ist. Ausserdem behauptet er, dass die sog. Ellsner'sche Reaktion thatsächlich in zwei Stufen vor sich geht.

a) der Wasserstoff, welcher sich nicht nach Macarthur's Reaktion bildet, ist bei Anwesenheit von Kaliumcyanid, Wasser, Gold und Sauerstoff potential Null, und ein Molekül des Sauerstoffes verbindet sich direkt mit zwei Atomen entstehendem Wasserstoff und bildet Wasserstoffsuperoxyd, während sich zwei Atome Gold lösen, also:

$$O_2 + 2 H_2O + 2 Au + 4 KCy = 2 KAuCy_2 + 2 KHO + H_2O_2.$$

2. Hierauf trennt sich allmählich das Wasserstoffsuperoxyd in Hydroxyl und verursacht die Lösung von zwei weiteren Atomen Gold, nämlich:

$$H_2O_2 + 2 Au + 4 KCy = 2 KAuCy_2 + 2 KHO.$$

Das Ergebnis dieser beiden Reaktionen ist natürlich dasselbe wie bei der Ellsner-schen Reaktion, welche genau das Endresultat ausdrückt.

Als Gold in einer durchlüfteten Cyanid-Lösung rasch gelöst wurde, entdeckte Bodlaender, dass 72,3 % des Wasserstoffsuperoxyd für die Reaktion (a) erforderlich waren; und da die Reaktion (b) wahrscheinlich ebenso viel braucht, macht dies seine Erklärung höchst wahrscheinlich.

Ausgedrückt durch Ionen, stellen sich die Reaktionen (a) und (b) wie folgt dar:

$$\text{a)}\quad O_2(\pm) + 2 H_2O(\pm) + 2 Au(\pm) + 4 K(+) + \pm 4 Cy(-) = 4 K(+) + 2 AuCy_2(-) + 2 OH(-) + H_2O_2(\pm).$$

$$\text{b)}\quad H_2O_2(\pm) + 2 Au(\pm) + 4 K(+) + 4 Cy(-) = 4 K(+) + 2 AuCy_2(-) + 2 OH(-).$$

Der Weg der Ionen durch die Lösung ist derselbe wie im ersten Falle. Im übrigen scheint die zweite Erklärung die wahrscheinlichere zu sein, obwohl jede mit sehr vielen Thatsachen übereinstimmt.

Gemäss jeder dieser neuen Ansichten stimmt die neue Theorie quantitativ mit den Versuchsergebnissen überein, bietet aber zuerst eine übereinstimmende Erklärung der Zufälligkeiten.

Sie ist der überlegenen elektromotorischen Kraft des Sauerstoffs zu verdanken (oder einigen anderen elektro negativen Ionen, wie OH(—), Cl(—), Br(—) etc.) im Verein mit der Fähigkeit des Goldes, mit Cyan komplexe Ionen zu bilden.

Wenn nicht die beiden Enden des Goldstreifens in zwei getrennte Cyanidlösungen tauchen, sondern der Streifen in dieselbe Lösung taucht, welche etwas gelösten Sauerstoff enthält, kann dieselbe elektrolytische Wirkung vor sich gehen als ein Fall der lokalen Wirkung, denn das Paar

Au : KCy
OH : Au

ist immer möglich, wenn das Gold im Kurzschlussstrom sich befindet.

Als ich diese Untersuchung im Jahre 1896 begann, hatte ich eine weit grössere Ausdehnung der Versuche als hier angedeutet im Auge, und der Verlauf der praktischen Ausführung hat viele andere interessante Fragen gezeitigt, von denen einige noch nicht gelöst sind; aber die fortwährenden und dringenden Unterbrechungen meiner Arbeit machten es unmöglich, das Werk in grösserem Umfange auszuarbeiten.

IV. Schlüsse.

Welches auch immer die Natur der Einwendungen sein mag, welche gegen die endgultige Annahme der modernen elektrolytischen Theorie in ihrer gegenwärtigen Form erhoben werden mögen, so sind, glaube ich, aus den bisherigen Betrachtungen folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Dass die neue elektrolytische Theorie in bemerkenswert vollkommener Weise den Grund für den Verbrauch der in Cyanidlösungen befindlichen Metalle als eine Folge der elektromotorischen Kraft ausdrückt, welche sie in sauren Lösungen darbieten.

2. Dass sie die einzige jemals aufgestellte Theorie ist, welche Aufschluss über die merkwürdige Aberration der Cyanidlösungen von allen gewöhnlichen chemischen Analogieen giebt.

3. Dass sie in vollkommener Weise die Ursache für die Reaktionen erklärt, welche entstehen, wenn Gold, Silber und andere Metalle gelöst und aus den Cyanidlösungen gefällt werden.

4. Dass die Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Metalle in Cyanidlösungen unter verschiedenen Umständen ein Bestimmungsmittel liefert, das von grossem praktischen Werte ist zur Bestimmung der Richtung und Intensität chemischer Reaktionen unter bestimmten Bedingungen.

5. Dass die Differenzen der elektromotorischen Kraft der Metalle in verdunnten Cyanidlösungen nicht die Ansicht von der

sogen. »Verwandtschaft von Gold und verdünnten Cyanidlösungen« unterstützen.

6. Es ist wahrscheinlich, dass bei Abwesenheit von äusseren elektromotorischen Kräften eine durchluftete Lösung unter $\frac{M}{10000}$ oder 0,00065 % auf metallisches Gold ohne Wirkung ist.

7. Dass für alle praktischen Versuche eine durchlüftete Cyanidlösung von weniger als 0,001 % auf metallisches Gold nicht einwirkt.

Diese Untersuchuug hat scheinbar von der praktischen Seite der Cyanidprozesse abseits gefuhrt; doch hoffe ich, dass sie anderen von Nutzen sein wird, welche sich Jahre lang gemuht haben, um einige der dunkelsten Fragen aufzuklaren, welche jemals den menschlichen Geist beschäftigten, denn ich bin fest überzeugt, dass eine solche Arbeit stets vom grössten praktischen Nutzen ist. Die Worte Ostwald's haben sich heute bewahrheitet: »Die Wissenschaft von heute ist die Praxis von morgen!«

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1901.

Von *Dr. M. Krüger.*

Theoretische Untersuchungen und Abhandlungen.

Mehr und mehr bürgern sich die durch Arrhenius und andere begründeten theoretischen Anschauungen bei den Forschern auf elektrochemischem Gebiete ein, und nur vereinzelt werden Stimmen dagegen laut. So wendet sich G. Platner[1]) in seiner Abhandlung zur Theorie der Elektrolyse in scharfer Weise gegen diese allgemein angenommenen Anschauungen, während R. Pauli[2]) die Dissociationstheorie auf Grund seiner Berechnung des Abstandes der lonen in der Lösung, wobei er zu widersprechenden Resultaten gegenuber der Dissociationstheorie kommt, glattweg ablehnen zu müssen glaubt. Auch L. Kahlenberg[3]) gelangt durch den Vergleich von bei Leitfähigkeitsmessungen und Gefrierpunkts- resp. Siedepunktsbestimmungen erhaltenen Zahlen zu der Verwerfung der Dissociationstheorie. Interessante Aufschlüsse über die chemische Natur der Elektrolyte liefern immer wieder von neuem die Leitfähigkeitsuntersuchungen. P. Walden[4]) hat die Leitfahigkeit von Kaliumsilbercyanid, Kaliumquecksilbercyanid, Kaliumzinkcyanid, Kaliumkadmiumcyanid, Nitroprussidnatrium, Kaliumnickelcyanid, Kaliumplatinsulfocyanid und Kaliumkobalticyanid gemessen und gefunden, dass alle diese Salze der Ostwaldschen Valenzregel gehorchen, also wirkliche komplexe Salze und nicht etwa Doppelsalze vorstellen. G. Bredig[5]) hat durch die Bestimmung der Leitfähigkeit des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischer Lösung und durch die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden sowie der Ionenwanderung festgestellt, dass das Wasserstoffsuperoxyd eine schwache Säure ist. Eine auffallige Beobachtung hat F. Kohlrausch[6]) gemacht, wonach die Leitfähigkeit der Chlorverbindungen des Platins durch die Einwirkung des Lichtes ganz bedeutend erhöht wird. Der Grund dieser Erscheinung ist eine durch das Licht veranlasste hydrolytische Spaltung. Aehnlich verhält sich das Zinnchlorid, nur wirkt hier nicht das Licht, sondern längeres Stehenlassen hydrolysierend auf die Lösung ein. F. Kohlrausch und M. E. Maltby[7]) haben von neuem Untersuchungen über das elektrische Leitvermögen wässeriger Lösungen von Alkalichloriden und -Nitraten, sowie Jodaten durchgeführt, mit der Absicht, eine möglichst grosse Genauigkeit auch bei sehr verdünnten Lösungen zu erreichen. Dies ist ihnen durch besondere Apparate auch aufs beste gelungen. Von den erhaltenen Resultaten ist bemerkenswert, dass die Temperaturkoeffizienten der angewandten Chloride und Nitrate additive Eigenschaften besitzen, indem $Cl - NO_3 = 0{,}0007$, $Na - Ka = 0{,}0010$, $Li - Ka = 0{,}0013$. Die Werte fur die Ionenbeweglichkeit in unendlicher Verdunnung, die Kohl-

1) Diese Zeitschr. VIII. 8.
2) Diese Zeitschr. VIII. 73.
3) Journ. of. phys. Chem. 5, 339.
4) Zts. anorg. Chem. 23, 372.
5) Zts. f. E. Ch. VII. 622.
6) Zts. phys. Chem. 23, 257
7) Wissenschaftl. Abh. der Phys. Techn. Reichs-Anst. Bd. 3, 155 und Sitzungsber. d. Berl. Akad. 8. Nov. 1900, 1.

rausch gefunden hat, weichen von denen van 't Hoff's nur unbedeutend ab. Dagegen hat sich herausgestellt, dass die von Ostwald und Bredig gemachte Annahme, es seien die Salze bei gleichen Verdünnungen auch gleich weit dissociiert, nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Auch gestatten die drei bekannten Verdünnungsformeln von Ostwald, Rudolphi und van 't Hoff keine Berechnung der verschiedenen Leitfähigkeiten, diese lässt sich aber durchführen unter Benutzung einer neuen, von Kohlrausch aufgestellten Formel. Ueber die Berechnung der Leitungsfähigkeit wässeriger Lösungen von Salzsäure und Schwefelsäure handelt eine Arbeit von J. Barnes[8]), worin konstatiert wird, dass dieselbe bis zu 0,3 % stimmende Werte liefert. Eine weitere Arbeit von J. Barnes[10]) handelt über die Berechnung der Erniedrigung des Gefrierpunkts in Mischungen von Elektrolyten, wie Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Salzsäure mit Hilfe der Ionisationskoeffizienten. Die Leitfähigkeit von Bromanilsäure und Chloranilsäure hat C. Fiorini[9]) gemessen. Ueber den Einfluss von Nichtelektrolyten auf das Leitvermögen von Elektrolyten handelt eine Arbeit von A. Hautzsch[11]). Durch Aenderung des Leitvermögens nach Zusatz von Nichtelektrolyten hat Hautzsch nachzuweisen versucht, dass auch in wässeriger Lösung Molekularverbindungen solcher Elektrolyte mit Nichtelektrolyten vorhanden sind. Dies ist besonders bei Silbersalzen der Fall, indem eine Silberlösung durch Zusatz von Pyridin oder Thioharnstoff eine Depression der Leitfähigkeit um 30—40 % erfährt. Diese Verminderung glaubt Hautzsch der Bildung von komplexen Ionen und nicht der Entstehung nichtdissoziierter Verbindungen zuschreiben zu müssen, wie er auch die übrigen Ionen als mit Wasser verbunden auffasst.

In einer Abhandlung über das Dissociationsgesetz der starken Elektrolyte bespricht O. Sackur[12]) die von Jahn angestellten Ueberlegungen und Versuche, durch welche die Abweichung der starken Elektrolyte vom Ostwald'schen Verdünnungsgesetz erklärt werden soll. Das Resultat dieser Versuche besteht darin, dass die starken Elektrolyte mit der Zunahme der Konzentration eine erhöhte Ionenbeweglichkeit aufweisen. Eine Uebersicht über die Dissociationskraft verschiedener Lösungsmittel giebt H. C. Jones[13]).

In didaktischer Beziehung wichtig sind eine Reihe von Publikationen, in denen die elektrochemische Theorien betreffende Vorlesungsexperimente und Anschauungsmittel behandelt werden. So haben A. A. Noyes und A. A. Blauchard[14]) zur Demonstration der elektrolytischen Dissociationstheorie und der Gesetze des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit eine Reihe von Experimenten angegeben, die sich in der Vorlesung leicht ausführen lassen und das Gesagte anschaulich zu machen geeignet sind. W. S. Miller und F. B. Kenrick[15]) beschreiben Versuche, vermittelst deren Leitfähigkeitsmessungen, Elektrolysen, das Verdünnungsgesetz etc. demonstriert werden können. Dieselben Verfasser veröffentlichen auch ein Modell zur Ionenbewegung[16]). Ein weiteres Modell zur Demonstration von Ionenbeweglichkeiten und Ueberführungsmessungen ist von B. D. Stenle[17]) angegeben worden. Auch Abegg[18]) hat einen Apparat zu diesem Zwecke beschrieben. Derselbe Forscher hat eine neue Methode zur Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten ausgearbeitet[19]). Eine sehr interessante Versuchsanordnung zur Demonstration des elektrolytischen Lösungsdruckes hat W. Palmaer[20]) angegeben, bei welcher er Quecksilber durch viele feine Oeffnungen in eine Merkurosalzlösung ausfliessen lässt und die Konzentrationsänderung an der Tropfröhre und am Boden des Gefässes bestimmt. E. Rieger[21]) hat die Ueberführungszahlen einer Anzahl von Doppelsalzen mittelst eines neuen, sehr zweckmässigen Apparates gemessen, um die Komplexität derselben festzustellen.

Die Dielektrizitätskonstanten einiger Körper der Pyridin- und Piperidinreihe sind von R. Ladenburg[22]) nach Drude's Methode bestimmt worden. G. Vaillant[23]) hat mittelst des Spektrophotometers von Gony die Färbung der Permangante von Kalium, Barium und Zink gemessen und festgestellt, dass die Färbung bei völlig dissociierten Lösungen in allen drei Fällen die gleiche ist, während sie bei nicht voll-

[8]) Diese Zeitschr. VII. 195.
[9]) Zts. f. phys. Chem. 38, 504.
[10]) Diese Zeitschr. VII. 170.
[11]) Zts. anorg. Chem. 25,4.
[12]) Zts. f. E. Ch. VII. 471.

[13]) Amer. Chem. Journ. 25, 232.
[14]) Journ. amer. chem. Soc. 22. 726.
[15]) Journ. of phys. Chemistry 4. 599.
[16]) Ztschr. f. phys. Chem. 35. 440.
[17]) Ztschr. f. E. Ch. VII. 729.
[18]) Ztschr. f. E. Ch. VII. 1012.
[19]) Ztschr. f. E. Ch. VII. 618.
[20]) Ztschr. f. E. Ch. VII. 287.
[21]) Ztschr. f. E. Ch. VII. 863 u. 872.
[22]) Ztschr. f. E. VII. 815.
[23]) Comptes rendus 133. 367.

ständiger Dissoziation abhängig ist von dem gleichzeitig in Lösung befindlichen, nicht gefärbten Ion. Das Verhalten der Bleisalze in Lösungen hat C. v. Linde[24]) studiert und gefunden, dass das Bleichlorid nach 2 Formeln dissoziiert ist, nämlich

$$PbCl_2 = PbCl^+ + Cl^-$$
$$PbCl^+ = Pb^{++} + Cl^-$$

Weiterhin konnte er feststellen, dass durch Zusatz von Kaliumchlorid resp. Salzsäure komplexe Verbindungen Ka_2PbCl_4 resp. $H_2\,PbCl_4$ entstehen. H. v. Oettingen[25]) hat nachgewiesen, dass die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren von der Wasserstoffionenkonzentration der betreffenden Säuren beeinflusst wird, indem die Zeitdauer zwischen der Mischung mit Säure und der eintretenden Trübung eine logarithmische Beziehung zur Wasserstoffionenkonzentration darstellt.

Eine sehr umfangreiche Arbeit über die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen hat S. B. Christy[26]) veröffentlicht. In der Einleitung schildert er in kurzem die geschichtliche Entwicklung der Grundlagen der theoretischen Elektrochemie und bekennt sich im Grossen und Ganzen zu den Theorien von Ostwald und Nernst. Ueber das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen handeln zwei Arbeiten von R. Luther[27]). Um die Löslichkeit von Schwermetallsalzen geringer Lösungsfähigkeit festzustellen, hat Cl. Immerwahr[28]) die Potentiale gemessen, welche die betreffenden Metalle in Suspensionen ihrer schwerlöslichen Salze annehmen und nach der Nernst'schen Potentialformel dann die entsprechenden Konzentrationen ausgerechnet. Die Messungen von A. Thiel[29]) über das Potential des Silbers in Mischungen von Bromsilber mit Rhodansilber zeigten aus der Potentialkurve, dass beide Salze nur unvollkommene Mischbarkeit besitzen. Die von Hurmuzeska gefundene Thatsache, dass zwischen einer magnetisierten und einer nicht magnetisierten Eisenplatte eine bestimmte elektromotorische Kraft auftritt, hat R. Paillot[30]) bei grösseren magnetischen Feldstücken geprüft und gefunden, dass die elektromotorische Kraft bis zu einem Maximum ansteigt. Die verschiedenen Bestimmungen der elektromotorischen Kraft der Clark-Zelle liefern Werte, welche um 2 Einheiten der 3. Stelle differieren. H. S. Cahart veröffentlicht eine Zusammenstellung der bisherigen Messungen dieser Zelle und seine eigenen Bestimmungen, welche ihm den Wert 1,4333 Volt lieferten. Gegen die von Cohen[31]) behauptete Unbrauchbarkeit des Weston'schen Kadmiumnormalelementes als Spannungsnormale wenden sich W. Jaeger und St. Sindeck[32]) und geben gleichzeitig an, dass man, um zeitliche Aenderungen des Elements auszuschliessen, ein etwa 13 prozentiges Cadmiumamalgam anwenden muss. Einen Beitrag zur Theorie des Akkumulators liefert E. Abel[33]), in welchem er den Akkumulator als eine Konzentrationskette bezüglich der vierwertigen Blei-Ionen auflasst. Ueber Gleichgewichtszustände an Gaselektroden mit Sauerstoff und Chlorgas handelt eine Mitteilung von E. Bose[34]). Derselbe Autor stellte fest[35]), dass der bisher angenommene Wert von 1,08 Volt für die elektromotorische Kräft, welche der reversiblen Bildung von Wasser aus Wasserstoff- und Sauerstoffgas entspricht, zu niedrig ist. Als obere Grenze ist 1,1542 Volt, als untere 1,1242 Volt anzunehmen. Weiterhin fand er bei diesen Untersuchungen eine neue lichtempfindliche Elektrode, welche er erhielt, als er verdünnte Schwefelsäure mit Goldelektroden zersetzte. Dabei wird die positive Elektrode von einer rötlich gelben, anscheinend von einer colloidalen Schicht bedeckt und lichtempfindlich. Interessant ist nun die von Bose festgestellte Thatsache, dass bei Belichtung mit einem Bogenlicht die elektromotorische Kraft der Kette sinkt, um im Dunkeln wieder anzusteigen, während bei Beleuchtung mit rotem Licht das Umgekehrte der Fall ist. Ueber die Autoxydation und ihren Zusammenhang mit der Theorie der Ionen und der galvanischen Elemente verbreitet sich in längerer Ausführung F. Haber[36]).

Von elektrolytischen Untersuchungen allgemeinen theoretischen Interesses sind folgende zu erwähnen. Bei der Elektrolyse von Schwefelalkalien treten nach den Beobachtungen von K. Koclichen[37]) und Küster Stromschwankungen ein, welche einen periodischen Verlauf nehmen. Dieselben beruhen auf der Abscheidung und Wiederauflösung von Schwefel an der Anode und sind von

[24]) Ztschr. anorg. Chem. 26. 129.
[25]) Ztschr. phys. Chem. 32. 1.
[26]) Dies. Zeitschr. VIII. 49, 95, 104, 133 159.
[27]) Ztschr. f. phys. Ch. 34. 488, 36, 384.
[28]) Ztschr. I. E. VII. 477.
[29]) Ztschr. f. E. Ch. VII. 305.
[30]) Comptes rendus 131. 1194.
[31]) Ztschr. phys. Ch. 34. 621.
[32]) Ztschr. phys. Ch. 35, 98.
[33]) Ztschr. I. E. Ch. VII. 731.
[34]) Ztschr. I. E. Ch. VII. 817.
[35]) Ztschr. I. E. Ch. VII. 672.
[36]) Ztschr I. E. VII. 444.
[37]) Zts. f. E. VII. 629.

der Natur der Lösung, der Stromdichte, der Temperatur, der Grösse und Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode (ob glatt oder rauh) und noch anderen, nicht festgestellten Bedingungen abhängig. Aehnliche Erscheinungen konstatierte Coehn[38]) bei der elektrolytischen Herstellung von Amalgamen. E. H. Riesenfeld[39]) hat Fälle untersucht, bei denen ein Elektrolyt in 2 nicht mischbaren, übereinander geschichteten Lösungsmitteln verteilt, der Elektrolyse unterworfen wurde. Die von der Theorie vorausgesagte Konzentrationsänderung an den beiden Grenzflächen trat ein. Bemerkenswert sind die von O. Urbach (Dissert. Giessen) unternommenen Versuche, paramagnetische und diamagnetische Metalle unter dem Einfluss eines starken magnetischen Kraftfeldes elektrolytisch abzuscheiden. Er hat gefunden, dass Eisen-, Nickel- und Kobaltniederschläge rascher von der Unterlage abreissen, als ohne magnetische Einwirkung und zwar infolge des Druckes der Kraftlinien. Wismut erfuhr keine Beeinflussung durch den Magnetismus. Interessant ist ferner, dass die unter der magnetischen Wirkung stehenden elektrolytischen Lösungen, durch welche schwache Ströme geleitet wurden oder welche auf andere Substanzen reagierten, Rotationen zeigten, die von der Stromrichtung abhängen. Durch Innehaltung bestimmter Zersetzungsspannungen gelang Coehn[40]) die Oxydation des Acetylens in alkalischer Lösung zu Ameisensäure, in schwefelsaurer Lösung zu Essigsäure. Einen elektrochemischen Phonographen, derauf elektrolytischen Zersetzungen beruht, haben W. Nernst und R. v. Lieben[41])

[38]) Zts. f. E. VII. 633.
[39]) Zts. f. E. Ch. VII. 645.
[40]) Zts. f. E. Ch. VII. 681.
[41]) Zts. f. E. Ch. VII. 533.

konstruiert. Eine Methode zur Bestimmung der Stromverteilung auf Elektrodenflächen hat K. Norden[42]) ausgearbeitet. Sie verwendet eine Lösung von Kupfersulfat und Zinksulfat, aus welcher der Strom nach Ueberschreitung der Zersetzungsspannung des Zinks beide Metalle in Verhältnissen abscheidet, die durch die Stromdichte bestimmt werden und sich durch die Farbe des Niederschlages feststellen lassen. Die Existenz des Ammoniumamalgams hat A. Coehn[43]) dadurch nachgewiesen, dass er durch bei 0° hergestelltes Ammoniumamalgam metallisches Zink an einer Goldelektrode ausscheiden konnte, was mit Wasserstoff nicht gelingt. Die Elektrolyse geschmolzener Salze behandelt in längerer theoretischer Auseinandersetzung R. Lorenz[44]). Th. W. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod[45]) haben das elektrochemische Aequivalent des Silbers und des Kupfers bestimmt. Ersteres ergiebt sich zu 0,0011172 g, letzteres zu 0,0003292 g, die Ionenladung F zu 96610 Coulomb.

Angefügt sei noch, dass W. Kaufmann auf der 73. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Hamburg einen Vortrag über die Entwicklung des Elektronenbegriffes hielt. Diese von den Physikern gegebene Anschauung dürfte in Chemikerkreisen grossen Widersprüchen begegnen. In seiner Abhandlung: Ueber die Fortpflanzung der elektrischen Kraft weist G. Platner[46]) auch die Elektronentheorie ab und gelangt auf Grund der Maxwell'schen Theorie zu neuen Anschauungen über die Elektrolyse.

[42]) Zts. f. E. Ch. VII. 309.
[43]) Zts. anorg. Chem. 25, 430.
[44]) Zts. f. E. Ch. VII. 753.
[45]) Zts. f. phys. Chem. 32, 321.
[46]) Diese Zeitschr. VII. 241.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Neue Akkumulatorenkonstruktionen. (El. World and Engineer No. 26. S. 1108.)

Die Veröffentlichungen der amerikanischen Patentschriften zeigen das fortgesetzt lebhafte Interesse, welches für Verbesserungen an Akkumulatoren besteht. So sind kürzlich W. J. Buckley drei Patente auf neue Formen von Akkumulatorenbatterien erteilt worden. Eine derselben ist eine Hochspannungsbatterie. Bei dieser addiert sich die elektromotorische Kraft jedes Plattenpaares zu der des benachbarten und eine Anzahl von Paaren sind in einem allen diesen Elementen gemeinsamen Kasten enthalten. Dieser Behälter ist durch wasserdichte metallische Scheidewände in Abschnitte geteilt; an einer Seite einer Scheidewand und in metallischer Verbindung damit befindet sich eine positive Platte, an der andern Seite eine negative Platte. Diese Platten reichen nicht ganz bis zum Boden des Behälters herab, so dass der Elektrolyt in

einer einzelnen Abteilung in Verbindung ist mit den zwei Scheidewänden derselben und den zwei Seiten der darin befindlichen beiden Platten.

Ein zweites Patent beschreibt eine aus einer Anzahl ähnlicher Platten gebildete Batterie, bei der die Platten nahe den Rändern jedes Paares durch ein fortlaufendes Metallband getrennt sind. Es konnen dafür beliebige flache Platten oder Gitter benutzt werden, die einen festen metallischen Kern haben oder sonst wasserdicht gemacht sind, für den Fall, dass die einzelnen Elemente in Serie geschaltet werden sollen. Wenn aber die Platten in einen Behälter gebracht werden sollen, der einen allen diesen Platten gemeinsamen Elektrolyt enthält, also bei paralleler Schaltung, dann ist die Wasserdichtheit der Platten kein wesentliches Erfordernis. In dem zwischen den Platten durch das trennende Metallband gebildeten Zwischenraum befindet sich gepulverte oder körnige Kohle, z. B. Holzkohle. Nach den Angaben Buckley's besitzt die Holzkohle, welche als Scheidemittel benutzt wird, die Eigenschaft, in hohem Grade Gase zu absorbieren. Das Gas wird, ebenso schnell wie es entwickelt wird, von der Kohle absorbiert, und trotzdem Holzkohle in gewissem Grade ein elektrischer Leiter ist und eine Potentialdifferenz zwischen der Kohle und den metallischen Elektroden besteht, welche eine geringe lokale Aktion in der Zelle bewirken kann, soll der durch die Benutzung von Holzkohle gewonnene Vorteil dieses Bedenken mehr als ausgleichen.

Das dritte Patent Buckley's betrifft eine aus übereinandergelegten Trögen gebildete Batterie; die Tröge sind durch ein Isoliermaterial in Form eines Rostes getrennt. In den Querstäben des Rostes befinden sich schmale Einschnitte, um den Elektrolyt durchzulassen; die Abteilungen des Rostes sind mit Koks und Bleioxyd angefüllt. Eine Anzahl solcher Trogelemente sind zu einer Zelle zusammengebaut. Der unterste Trog ruht in einem passend geformten Holzgestell; ein ähnliches ist über dem obersten Trog konvex angeordnet, und beide Holzgestelle sind durch Bolzen mit einander verbunden.

Ein G. W. Hough patentierter Akkumulator besteht aus Platten von halbkreisförmiger Gestalt mit Gruben, die durch Querrippen gebildet sind, zur Aufnahme des aktiven Materials; der Raum zwischen den Rippen wird ganz mit dieser Füllmasse ausgestopft. Die Platten sind in horizontaler Lage angeordnet, die negativen, ebenso wie die positiven, bilden je einen Halbcylinder, das Ganze stellt einen Cylinder dar mit zwei elektrisch getrennten Hälften. Leitende Ansätze sind an den Ecken jeder Hälfte angebracht.

Eine neue Konstruktion des Holländers C. L. R. E. Menges ist zellenförmig ausgebildet, und in jedem Abteil befinden sich nur Platten einer Polarität. In seiner einfachsten Form besteht der Behälter aus einer Anzahl Kammern, die durch nichtleitende durchdringbare Scheidewände getrennt sind. In einer Kammer befinden sich zwei positive Platten, je eine in Berührung mit einer Scheidewand, und in jeder benachbarten Kammer zwei negative ebenso in Berührung mit den zugehörigen Scheidewänden u. s. w. Für die praktische Ausführung sollen die nichtleitenden durchdringbaren Scheidewände aus einem Trägergestell von Isoliermaterial bestehen mit Kanälen und Oeffnungen, die mit einer porosen, nichtleitenden Masse gefüllt sind, und mit aktivem Material an beiden Seiten.

Der Akkumulator von V. G. Apple ist ein aus zwei Zellen gebildetes Element. Ein Kasten aus Blei oder einer Legierung enthält in der Mitte eine Scheidewand von gleichartigem Material, sodass zwei Abteilungen gebildet sind. Die inneren Flächen jeder Abteilung sind mit Auszackungen zur Aufnahme von aktiver Masse versehen, nach dessen Anbringung noch Raum für den Elektrolyten gelassen ist. Jede dieser Zellen soll 4 Volt geben.

Wilson H. Abbey und Jacob Altmos benutzen gerippte Platten in horizontaler Lage, die abwechselnd an einer der beiden Seiten befestigt sind, sodass sie ein System von parallelen Fächern mit dazwischen befindlichem Kropfgerinne bilden. Die Längsrippen enthalten in Zwischenräumen Spannen, wodurch Oeffnungen für die Zirkulation des Elektrolyts vorgesehen sind und zugleich das Gefüge durch die Querstarke zwischen den Rippen Festigkeit erhalt. Die durch die Rippung gebildeten Rinnen sind mit aktiver Masse gefüllt und hierauf die entgegengesetzten Enden der Platten in geschmolzenes Blei getaucht, sodass das Element davon eingeschlossen ist. Natürlich ist die unterste Platte nicht durchlöchert. —z.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. — Société anonyme suisse de l'industrie électrochimique »Volta« in Genf, Schweiz. — D. R. P. 116411.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man einen Teil des erzeugten Chlors ausserhalb des elektrolytischen Apparates in regelbarer Weise mit einem Teil des erzeugten Wasserstoffes verbindet, um die gerade notwendige Menge Salzsäure zur Zerstörung der in den Anodenkammern auftretenden Sauerstoffverbindungen des Chlors zu erhalten, und die so erzeugte Salzsäure kontinuierlich in die Kammer einführt. Der zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Apparat, der mit einem oder mehreren elektrolytischen Apparaten verbunden werden kann, besteht aus einer Glocke oder dgl., die einen Teil des erzeugten Wasserstoffes aufnimmt und in regelbarer Weise mit einem aus einem allseitig geschlossenen Brenner bestehenden Chlor-

wasserstofferzeuger in Verbindung steht, in welchen durch eine geeignete Rohrleitung ein Teil des erzeugten Chlors eingeführt und aus welchem die erzeugte Salzsäure durch ein geeignet angebrachtes Rohr in den Apparat zurückgeleitet wird.

Diaphragma für Zweiflüssigkeitsbatterien. — Jean Pierre Fontaine in Paris. — D. R. P. 116412.

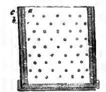


Fig. 123.

Das Diaphragma besteht aus einem gelochten Celluloidcylinder *a*, der mit Pappe *b* umkleidet ist, die wieder eine Gewebeschicht *c* bedeckt. Der Celluloidcylinder stützt die Pappschicht und verhindert zusammen mit der Gewebeschicht ein Anschwellen und Zerfallen der Pappschicht. Das Diaphragma eignet sich besonders für Zweiflüssigkeitsbatterien, bei denen die aus Salpetersäure und Natronlauge bestehenden Erregerflüssigkeiten in schwacher Verdünnung angewendet werden.

Stromleitende Verbindung zweier Elektroden mittelst eines U-förmig gezogenen, aus einem Stück bestehenden Stromleiters. — Albert Ricks in Berlin. — D. R. P. 116413.

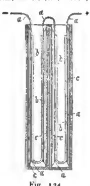


Fig. 124.

Die Schenkel des U-förmig gebogenen Stromleiters *a* werden durch elastische Körper *b* gegen die Breitseiten zweier Elektroden *c* gepresst. Die elastischen Körper können aus Hartgummi oder anderem geeigneten Stoff hergestellt werden und verschieden gestaltet sein. Ebenso kann der Stromleiter streifen- oder plattenförmige Gestalt haben.

Erregerflüssigkeit für Bleiakkumulatoren. — Pascal Marino in Brüssel. — D. R. P. 116456.

Die Erregerflüssigkeit besteht aus Phosphorsäure oder einer anderen, durch die Verbindung des Phosphors mit Sauerstoff gebildeten Säure, welcher in kleinen Mengen unterphosphorige Säure zugesetzt wird, um eine vollständige Reduktion des im Elektrolyten vorhandenen Bleisuperoxyds herbeizuführen.

Verfahren zur Herstellung von Thermosäulen auf galvanischem Wege. — Baruch Jonas in Berlin. — D. R. P. 116675.



Fig. 125.

Ein aus nicht leitendem Stoff bestehender Stab von beliebigem Querschnitt *c* wird mit einer ihn schraubengangartig umlaufenden flachen Rinne versehen. In diese Rinne werden die das Thermoelement bildenden Metalle bezw. Metalllegierungen auf galvanischem Wege derart niedergeschlagen, dass die eine Längshälfte des Stabes mit dem einen, die andere Längshälfte mit dem anderen Metall versehen ist. In die schraubengangartige Rinne werden mehrere über einander liegende Metallschichten *a* des einen bezw. *b* des anderen Metalles so niedergeschlagen, dass die Enden zungenartig über einander greifen.

Verfahren zur Reinigung von Spiritus mittels unlöslicher Manganate und des elektrischen Stromes. — J. H. Lavollay und G. E. Bourgoin in Paris. — D. R. P. 116693.

Der Spiritus wird unter Einwirkung des elektrischen Stromes mit Kalkmanganat oder erdalkalischen Manganaten oder überhaupt mit unlöslichen Manganaten behandelt. Es findet dabei eine sehr energische Oxydation statt, während der durch Elektrolyse frei werdende Wasserstoff die Aldehyde reduziert.

Verfahren zur Reduktion von Nitrokörpern. — C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim. — D. R. P. 116942.

Aromatische, wie auch fette Nitrokörper lassen sich äusserst leicht und in nahezu theoretischer Ausbeute zu den entsprechenden Aminen reduzieren, wenn man dieselben in wässeriger oder alkoholisch-wässeriger Salzsäure suspendiert bezw. gelöst im Kathodenraume einer elektrolytischen Zersetzungszelle bei Gegenwart von Zinn der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft.

Vorrichtung zum Befördern von Sammlerbatterien in Ladestationen. — George Herbert Condict in New-York. — D. R. P. 117390.

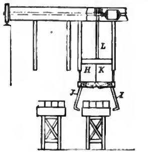


Fig. 126.

Die Aufzugsvorrichtung ist mit zwei an einer gemeinschaftlichen Windetrommel, jedoch auf deren Umfange versetzt befestigten Seilen *L* und *K* bestimmter Länge ausgerüstet, von denen das eine *L* den Aufzugsschlitten *H* trägt und das andere *K* mit den Greiferarmen *I J* zum Festhalten der von den Ladetischen aufzunehmenden oder darauf abzusetzenden Batteriekästen in Verbindung steht. Beim Senken des Aufzugsschlittens zwecks Aufnahme des Batteriekastens schliessen die Greiferarme *I J* sich selbstthätig, wenn die Abwickeldrehung der Windetrommel beim Fortbetrieb derselben in die Aufwickeldrehung übergeht, während bei entgegengesetzter Drehung der Windetrommel zwecks Freigabe des Batteriekastens die Greiferarme sich in derselben Weise selbstthätig öffnen.

Vorrichtung zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mittels Elektrizität. — Reginald John Yarnold in Streatham Hill, Surrey. — D. R. P. 117 563.

Bei den bisher zur Behandlung von Gasen mittelst Elektrizität benutzten Apparaten sind die Elektroden und Dielektriken derart angeordnet, dass sich zwischen zwei Elektroden nur ein einziger Luft- oder Gaskanal befindet oder höchstens zwei derartige Kanäle vorhanden sind, von denen je einer zwischen der betreffenden Elektrode und der zwischen beiden befindlichen dielektrischen Substanz vorhanden ist. Solche Anordnungen haben jedoch den praktisch wesentlichen Nachteil, dass die Entladungsfläche der Elektroden im Verhältnis zu dem behandelten Luftvolumen ausserordentlich gross genommen werden muss und die Stromdichte verhältnismässig niedrig ist, dass ferner ein bedeutender Spannungsabfall zwischen den Elektroden und eine Ungleichförmigkeit in der Entladung auftritt.

Bei dem neuen Apparat werden nun alle diese Nachteile dadurch vermieden, dass zwischen je einem Elektrodenpaar eine grössere Anzahl von gegenseitig isolierten, einen Luft- bezw. Gaskanal zwischen sich lassenden Dielektriken angeordnet ist, so dass diese Gaskanäle mit den Dielektriken zwischen den benachbarten Elektroden abwechseln.

Infolge dieser Anordnung wird eine hohe Potentialdifferenz und eine gleichförmige Entladung und infolge dessen ein höherer chemischer Wirkungsgrad erzielt.

Sammlerelektrode. — Emil Tupp in Berlin. — D. R. P. 117 749.

Die wirksame Masse wird von einem aus leichtem, nicht leitendem Stoff bestehenden und gitterartig durchbrochenen Rahmen getragen. Letzterer besteht aus zwei Hälften, die in geeigneter Weise zusammengehalten werden. Es wird zunächst auf das Gitter der einen Rahmenhälfte ein fein gelochtes dünnes Bleiblech gelegt, sodann die Masse eingedrückt, diese darauf mit einem gleichen Bleiblech bedeckt und auf letzteres endlich die zweite Rahmenhälfte gelegt. Sobald die Bleibleche, welche sowohl zur Stromleitung wie zum Zusammenhalten der Masse dienen, schadhaft geworden sind, werden sie durch neue ersetzt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Brüsch, Dr. W., Oberlehrer. **Leitfaden der Elektricität im Bergbau.** Mit 141 Abbildungen im Text. Leipzig 1901. Druck und Verlag von B. G. Teubner. Preis geb. 5 M.

Der Bergbau der heutigen Zeit unterscheidet sich von dem, wie er noch vor wenigen Jahrzehnten ausgeübt wurde, in ganz hervorragender Weise. Während man damals ausschliesslich die Dampfkraft verwendete, hat sich heutzutage eine eingehende Verwendung der Elektricität angebahnt. Und es ist deshalb für jeden Berg- und Hütteningenieur eine eingehende Kenntnis der Methoden, bei welchen die Elektricität im Bergbau zur Anwendung gelangt, absolut nötig. Im vorliegenden Werke sind nun die Erfahrungen, sowie die Apparate, Maschinen und Vorrichtungen, die der Berg- und Hütteningenieur sich heutzutage insbesondere zu Nutze machen muss, in eingehender Weise geschildert. Das Werk ist in Form von Vorträgen gehalten und es dürfte sich auch aus diesem Grunde ganz besonders für den Gebrauch des Studierenden eignen. Zahlreiche Abbildungen schmücken dasselbe und tragen wesentlich zur Erhöhung des Verständnisses bei. Die Ausstattung ist eine in jeder Hinsicht vorzügliche und es sei daher allen unsern Lesern zur eingehenden Beachtung empfohlen, umsomehr, da ja zwischen der Elektrochemie und dem Bergbau viele und innige Beziehungen bestehen.

Lorenz, Prof. Dr. phil. Richard. Elektrochemikers Praktikum. Göttingen. Verlag von Vandenhoek & Ruprecht.

Das vorliegende Werk soll den Anfänger in das elektrochemische Praktikum einführen und es sind zu diesem Zwecke in erster Linie die Arbeiten mit den zur Elektrolyse dienenden Apparaten beschrieben. Die Elektrolyse selbst, bei welcher ein grosser Teil dieser Apparate benutzt wird und die allein hinreichende Uebung mit denselben gewähren würde, ist nur auf verhältnismässig kleinem Raume abgehandelt, wobei sich der Verfasser fast durchweg an die Arbeiten von Classen hält, während andere wichtigere Apparate, wie z. B. das Universalstativ von Klobukow, nicht angeführt sind. Auch die technische Elektrochemie ist in diesem Werke etwas schlecht weggekommen; insbesondere ist das Arbeiten mit Dynamomaschinen, die Anlage kleinerer technischer Betriebe u. s. w. garnicht berücksichtigt und die Stelle des Werkes, welche vom Lichtbogenofen handelt (S. 89), ist so gehalten, dass der Anfänger absolut nichts daraus profitieren kann. Insbesondere ist es absolut nicht einzusehen, was der Satz, der sich im Prospekt der Deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt findet: »Auf Wunsch wird der Apparat für stärkere Ströme eingerichtet« in einem Uebungsbuche für Anfänger zu thun hat. Die in der Praxis wenig vorkommenden, rein physikalischen Messungen sind dagegen in viel zu ausgedehntem Masse berücksichtigt. Das Werk wird daher für alle die ein zuverlässiger Führer sein, die weniger für die Technik als vielmehr für physikalisch-chemische Methoden eine Anleitung zu besitzen wünschen.

Vogel, Prof. J. H. Acetylencentralen. Gemeinverständliche Darstellungen des zeitigen Standes der Beleuchtung ganzer Ortschaften mit Acetylen. Halle a. S. 1901. Verlag von Karl Marbold. Preis 4 M.

Die Beleuchtungstechnik ist seit der Einführung der Acetylenbeleuchtung in ein neues Stadium getreten, und insbesondere hat man mit der Beleuchtung von Ortschaften durch Acetylen schon wesentliche Fortschritte

erzielt. Infolge dieses Umstandes wird es in vielen Fällen sowohl für den Techniker, der derartige Anlagen auszuführen hat, wie für die Vertreter von Gemeinden, sowie überhaupt für den Beleuchtungs-Ingenieur nötig sein, sich mit dem gegenwärtigen Stande der Frage der Beleuchtung von Orten mit Acetylen vertraut zu machen. Hierfür dürfte das vorliegende Werk ganz der geeignete Führer sein. Es enthält eine Beschreibung der Herstellung des Acetylens aus Carbid sowie eingehende Angaben über Gewinnung, Handel, Transportvermittlung, Gasausbeute aus Carbid u. s. w.; ferner wichtige Angaben über das Acetylen selbst, seine Eigenschaften und Verwendung, endlich eine ganz neue Darstellung der Anlage von Acetylencentralen, der mannigfachen Verwendung des Acetylens für Beleuchtungs-, motorische und häusliche Zwecke, Betriebskostenberechnungen, Sicherheitsvorschriften u. s. w.

Bernat, D., Ingenieur, und **Scheel, Dr. phil. Carl. Wegweiser für Acetylen-Techniker und -Ingenieure.** Halle a. S. 1901. Verlag von Karl Marhold. Preis 3 M.

Das handliche Werkchen enthält eine übersichtliche und eingehende Darstellung aller für den Acetylentechniker wissenswerten Daten in Form eines mit Notizblättern versehenen Taschenbuches, das sicherlich bei allen Interessenten sowohl des Inhalts wie der Ausstattung wegen willkommene Aufnahme finden wird.

Wiepreeht, Otto, Ratsingenieur in Breslau. **Entwerfen und Berechnen von Heizungs- und Lüftungsanlagen.** 2. Auflage. Halle a. S. 1901. Verlag von Karl Marhold. Preis 2 M.

Roozeboom, Dr. H. W. Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. 1. Heft: Die Phasenlehre. System aus einer Componente. Mit 54 Abb. Braunschweig 1901. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis geb. 5,50 M.

Der Verfasser behandelt in dem vorliegenden Werk ein bisher eigentlich sehr wenig beackertes Gebiet und stützt sich hierbei auf die Lehren von Willard Gibbs, die er unter Benutzung der ganzen einschlägigen Litteratur und auch eigener Forschung weiter fortsetzt. Sicherlich wird das Werk allen denen, die sich für diese Materie interessieren, hochwillkommen sein.

Fischer, Prof. Dr. Ferdinand. Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie. Mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und gewerblichen Statistik für das Jahr 1900. 46. Jahrg. oder neue Folge 31. Jahrg. 1. u. 2. Abteilung: Unorganischer und organischer Teil. Leipzig 1901. Verlag von Otto Wigand. Preis 28 M.

Der neuerschienene Band des Jahresberichts über die Leistungen der chemischen Technologie bietet dem Fachmann wieder eine Summe wertvollen Materials dar. Er enthält in der bekannten übersichtlichen und bewährten Anordnung ein kritisch gesichtetes Material über die Fortschritte in allen Zweigen der chemischen Technologie. Es sind hierbei, so weit es nötig war, um das Verständnis zu erhöhen, zahlreiche Abbildungen beigegeben, und einen besonderen Wert enthält das Werk noch durch die am Schlusse jeder Gruppe geführte Statistik, durch die allein es möglich wird, sich ein richtiges Bild über die Entwickelung dieser Gruppen und über ihre Bedeutung zu machen. Unser Specialgebiet, die Elektrochemie, hat eine eingehende Berücksichtigung gefunden, und es ist auch den Apparaten für Elektrolyse ein besonderes Kapitel gewidmet. Wir können den stattlichen Band mit gutem Gewissen der eingehenden Beachtung unserer Leser empfehlen; er sollte in der Bibliothek keines Chemikers fehlen.

Hoppe, Fritz, Ingenieur. **Wie stellt man Kostenanschläge und Betriebskostenberechnungen für elektrische Licht- und Kraftanlagen auf?** Leipzig 1901. Ed. Wartigs Verlag Ernst Hoppe. Preis 3 M.

Das vorliegende handliche Werkchen enthält alles, was bei der Aufstellung von Betriebskosten und Berechnungen für elektrische Licht- und Kraftanlagen zu wissen nötig ist, und zwar in sehr ausführlicher und guter Darstellung. Es sei daher allen denen, welche in die Lage kommen, derartige Voranschläge machen zu müssen, sowie insbesondere denen, die sich mit der Prüfung derselben zu befassen haben, bestens empfohlen.

Jordis, Dr. Eduard. Die Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen. Mit besonderer Berücksichtigung der in der Galvanoplastik üblichen Arbeitsweisen. Mit 11 Figuren und 2 Tafeln. Halle a. S. Verlag von Wilhelm Knapp. 1901. Preis 4 M.

Das mit grosser Sorgfalt bearbeitete Buch, welches insbesondere den Arbeitsweisen der Galvanotechnik einen weiten Spielraum gewährt, wird sicherlich allen denen, welche sich mit den Elektrolysen wässriger Metallsalzlösungen beschäftigen, manchen Fingerzeig und manche neue Anregung geben. Allerdings sind die angegebenen Methoden nur für den wissenschaftlich gut durchgebildeten Chemiker verwendbar. Der Galvanotechniker im gewöhnlichen Sinne, also der Besitzer einer galvanoplastischen Anstalt, wird von dem Werke wenig Gebrauch machen können, da dasselbe zu grosse Anforderungen an die Vorkenntnisse des Benützers stellt.

Minet, Ad., Ingénieur chimiste, Directeur du Journal l'Electrochimie. **Galvanoplastie et Galvanostégie.** Mit 13 Figuren. (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire.) Paris. Verlag der Librairie Gauthier-Villars. Brochiert 2 fr. 50 c. Cartonniert 3 fr.

Der Verfasser beschreibt alle bekannten alten und neuen Verfahren, mittels deren man aus den Salzlösungen metallische Niederschläge erhält. Das Werk behandelt in 2 Teilen die Gebiete der Galvanostegie und der Galvanoplastik.

Der erste Teil ist der Galvanostegie, d. h. dem galvanischen Niederschlagen eines Metalles auf ein anderes Metall und der Galvanotypie oder dem galvanischen Niederschlagen auf einen leitend gemachten Isolationskörper gewidmet.

Sehr eingehend behandelt der Verfasser die verschiedenen Verfahren der Verkupferung und Vernickelung, des Versilberns und Vergoldens, die in der Galvanostegie eine wichtige Rolle spielen, und er giebt gleichzeitig die gebräuchlichsten Formeln an, durch welche man gute Niederschläge erzielt; desgleichen handelt ein besonderer Abschnitt von der galvanischen Färbung und Verzierung.

In gleich eingehender und interessanter Weise ist die Galvanoplastik oder die Reproduktion eines bestimmten Gegenstandes mittels metallischen Niederschlages besprochen. Sehr interessant ist das Kapitel über die Elektrotypie oder die Reproduktion von typographischen Kompositionen und Gravüren, welche sich in den letzten Jahren ausserordentlich entwickelt hat.

Wir empfehlen das Werk, das sich den früheren Arbeiten desselben Verfassers würdig anreiht, unseren Lesern aufs beste.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 11. 1. Februar 1902.

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION AROMATISCHER UND FETTER NITROKÖRPER.

Von *Joh. Möller.*

Die bedeutenden Fortschritte, welche die organische Elektrochemie in den letzten sechs Jahren gemacht hat, sind nicht zum wenigsten auf dem Gebiete der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper zu verzeichnen. Die chemischen Reaktionen, welche mittelst des galvanischen Stromes durchgeführt werden können, beschränken sich, soweit sie durch diesen allein hervorgerufen werden, bekanntlich auf Substitutions-, Oxydations- und Reduktionserscheinungen. Von diesen sind die Reduktionsvorgänge an der Nitrogruppe aromatischer Verbindungen Gegenstand des eingehendsten Studiums sowohl in experimenteller wie theoretischer Hinsicht geworden. Die interessanten Arbeiten von Elbs, Gattermann, Haber, Häussermann und Löb über die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols und seiner Homologen, sowie einer ganzen Reihe von Nitrokörpern der Phenole, aromatischen Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren sind hier in erster Linie zu nennen. Dieselben haben zum Teil gezeigt, wie sich unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, als richtige Wahl der Stromgrössen (Stromdichte und Spannung) des Elektroden-Materials, der Konzentration des Reduktionsgemisches, zuweilen Zusatz von passenden Kondensationsmitteln, jede Phase der Reduktion festhalten lässt. Als Zwischenphasen der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper können nach den experimentellen Beobachtungen Azoxy-, Azo-, Amido-, Nitroso-, Hydroxylamin- und Hydrazoverbindungen resp. Umlagerungsprodukte, der letzteren beiden, Amidooxykörper und Diamidodiphenylabkömmlinge, Benzidine, auftreten, je nachdem ob in saurer oder alkalischer Lösung gearbeitet wird.

Im Folgenden sollen nun die bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper in saurer und alkalischer Lösung experimentell beobachteten Vorgänge erörtert und zugleich diejenigen Nitroverbindungen angeführt werden, bei welchen die Reaktionen nach den bestehenden Litteraturangaben festgestellt wurden. Im Anschluss daran wird auf die Theorie der elektrolytischen Reduktion der Nitrogruppe nach Massgabe der Anschauungen, wie sie Löb, Haber und Chilesotti, letzterer für den speziellen Fall der Reduktion der Nitrokörper ohne Zwischenphase zum Amin in saurer Lösung bei Gegenwart von Metallsalzen, in ihren Arbeiten vertreten, eingegangen, sowie über die bis-

lang geringen Erfahrungen auf dem Gebiete der elektrolytischen Reduktion fetter Nitrokörper berichtet werden.

Elektrolytische Reduktion in saurer Lösung.

Die elektrolytische Reduktion in saurer Lösung wird im allgemeinen derart ausgeführt, dass der Nitrokörper in einer Auflösung in Alkohol, Aceton, Essigsäure, Ameisensäure und ähnlichen Lösungsmitteln, zuweilen unter Zusatz von Mineralsäure, um die Leitfähigkeit zu erhöhen, ferner auch in konzentrierten Säuren gelöst oder suspendiert, der Einwirkung des Stromes ausgesetzt wird. Als Kathode dienen Platin, Nickel, Blei, Zink, Zinn, Eisen, Quecksilber, Kohle und a. m., auch wird dem Elektrolyten bisweilen ein Metallsalz in geringer Menge zugesetzt, je nachdem, welches Resultat bei der Reduktion erzielt werden soll. Als Reduktionsphasen in saurer Lösung können Nitroso-, Hydroxylamin-, Azoxy-, Azo-, Hydrazo- und Amidoverbindungen, ferner Amidophenol- und Benzidinderivate, als Umlagerungsprodukte aus Hydroxylamin- resp. Hydrazokörpern, auftreten, wie die experimentellen Ergebnisse der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols, seiner Derivate und Homologen bestätigen.

Wurde der Nitrokörper in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung unter Verwendung einer Zinkkathode elektrolytisch reduziert, so entstand das Amin, ebenso in schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung. So erhielten Elbs (Chem. Ztg. 1893, 209) und Voigt (Elektrochem. Zeitschr. 1894, 161) aus Nitrobenzol Anilin. Bei der Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer, wässerig- und essig-schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung mittelst Platinkathode resultierte je nach der Natur des Nitrokörpers neben wenig Amin und Azoxykörper hauptsächlich das Benzidinderivat, zuweilen auch nur das Amin. Auf diese Weise erhielt Haussermann (Chem. Ztg. 1893, 129): aus Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ Benzidin $\underset{(4)}{NH_2} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4}—C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NH_2}$, resp. dessen Sulfat,

neben wenig Azoxybenzol $C_6H_5N\overset{O}{\angle\!\!\!—\!\!\searrow}NC_6H_5$ und Anilin $C_6H_5NH_2$, ferner aus

o-Nitrotoluol $\underset{(2)}{CH_3} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NO_2}$

o-Tolidin $\begin{matrix}(3)\ CH_3 \\ (4)\ NH_2\end{matrix} > \underset{(1)}{C_6H_3—C_6H_3} < \begin{matrix}CH_3(3) \\ NH_2(4)\end{matrix}$

neben wenig o-Toluidin $\underset{(2)}{CH_3} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NH_2}$, jedoch aus p-Nitrotoluol $\underset{(4)}{CH_3} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NH_2}$ glatt p-Toluidin $\underset{(4)}{CH_3} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NH_2}$ und aus m-Nitrobenzolsulfosäure $\underset{(3)}{SO_3H} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NO_2}$ Metanilsäure $\underset{(3)}{SO_3H} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NH_2}$. (Chem. Ztg. 1893, 209.)

Ferner entsteht nach Möller (Zeitschr. für Elektroch. 1901, 741 und 797) aus

o-Nitroanthrachinon $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_3 \cdot \underset{(1)}{NO_2}$

glatt o-Amidoanthrachinon

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_3 \cdot \underset{(1)}{NH_2},$$

aus 1,5-Dinitroanthrachinon

$$\underset{(5)}{NO_2} \cdot C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_3 \cdot \underset{(1)}{NO_2}$$

1,5-Diamidoanthrachinon

$$\underset{(5)}{NH_2} \cdot C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_3\underset{(1)}{NH_2}$$

und aus α-Dinitroanthrachinon, einem Dinitroderivat des Anthrachinons von bislang nicht festgestellter Konstitution das zugehörige α-Diamidoanthrachinon neben nicht näher untersuchten farbstoffartigen Körpern.

Elbs (Journ. f. prakt. Chem. 43, 39) fand, dass Pikrinsäure $C_6H_2 \cdot \underset{(2)}{NH_2} \cdot \underset{(4)}{NH_2} \cdot \underset{(6)}{NH_2} \cdot \underset{(1)}{OH}$, 2, 4, 6-Trinitrophenol, unregelmässig reduziert wird.

Es entstanden 4,6-Diamido-2-Nitrophenol $C_6H_2 \cdot \underset{(1)}{OH} \cdot \underset{(2)}{NO_2} \cdot \underset{(4)}{NH_2} \cdot \underset{(6)}{NH_2}$ und 4,6-Dinitro-2-Amidophenol $C_6H_2 \cdot \underset{(1)}{OH} \cdot \underset{(2)}{NH_2} \cdot \underset{(4)}{NO_2} \cdot \underset{(6)}{NO_2}$, jedoch kein Triamidophenol

$$C_6H_2 \cdot \underset{(1)}{OH} \cdot \underset{(2)}{NH_2} \cdot \underset{(4)}{NH_2} \cdot \underset{(6)}{NH_2}.$$

Die drei Nitrobenzoësäuren ergaben nach Hostmann (Chem. Ztg. 1893, 1099) in alkoholisch- oder wässerigschwefelsaurer Lösung reduziert Azo-, Hydrazo- und Amidokörper.

So entstanden aus o-Nitrobenzoësäure $\underset{(2)}{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NO_2}$ o-Azobenzoësäure

$$\underset{(2)}{COOH} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N = N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{COOH},$$

o-Hydrazobenzoësäure

$$\underset{(2)}{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NH = NH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{COOH}$$

und Anthranilsäure $\underset{(2)}{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NH_2}$, ferner aus m-Nitrobenzoësäure $\underset{(3)}{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NO_2}$ m-Azobenzoësäure

$COOH \cdot C_6H_4N = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$
(3) (1) (3)
und aus p-Nitrobenzoësäure $COOH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
(4) (1)
p-Azobenzoësäure
$COOH \cdot C_6H_4N = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$
(4) (1) (4)

Bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols in essig-, oxal- und ameisensaurer Lösung unter Zusatz von wenig Schwefelsäure und Verwendung von Platin- oder Bleikathoden erhielt Löb als Hauptprodukt Benzidin, resp. dessen Salze, neben Azobenzol $C_6H_5N = N \cdot C_6H_5$ und wenig p-Amidophenol $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. (Zeitschrift
(1) (4)
f. Elektrochem. 1897, 471.)

Die Bildung der Benzidinverbindungen bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung ist der umlagernden Wirkung der Säure auf primär auftretendes Hydrazoderivat zuzuschreiben. So resultiert z. B. bei der Reduktion des Nitrobenzols primär Hydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH - NH \cdot C_6H_5$, welches sich in Di-p-Diamidodiphenyl oder Benzidin

$NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NH_2$
(4) (1) (4)

umlagert. Neben dem Benzidin entstehen stets geringe Mengen einer isomeren Verbindung, des Diphenylins oder o, p-Diamidodiphenyls, $NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NH_2$.
(2) (1) (4)

Bei der elektrolytischen Reduktion in konzentriert schwefelsaurer Lösung erhielt Gattermann aus dem Nitrokörper das Amidophenolderivat. Dasselbe entsteht aus intermediär gebildetem Hydroxylaminkörper durch den umlagernden Einfluss der Schwefelsäure, wie derselbe Forscher nachgewiesen hat, indem er die intermediäre Bildung der Hydroxylaminverbindung direkt bewies. So erhielt er aus Nitrobenzol p-Amidophenol resp. dessen Sulfat, wie folgt:

1) $C_6H_5NO_2 + 4H$
Nitrobenzol
$= 2H_2O + C_6H_5NH(OH)$
Phenyl-β-Hydroxylamin

2) $C_6H_5NH(OH) = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$
(1) (4)
Phenyl-β-Hydroxylamin p-Amidophenol.
(Chem. Ztg. 1893, 210.)

Elbs reduzierte den Nitrokörper anstatt in konzentrierter Schwefelsäure in einer Auflösung in Eisessig unter Zusatz von verhältnismässig wenig Schwefelsäure und erhielt auf diese Weise eine bessere Ausbeute an Amidophenolderivat, jedoch stets auch die Sulfosäure desselben und viel Amin. Wurde eine Platinkathode verwandt, so überwog das Amidophenol, bei Anwendung einer Bleikathode das Amin. So ergaben 40 g Nitrobenzol bei Verwendung von Platinkathoden: 19 g p-Amidophenol, 0,5 g p-Amidophenol-o-Sulfonsäure und 8 g Anilin; bei Verwendung von Bleikathoden: 9 g p-Amidophenol, 1 g p-Amidophenol-o-Sulfonsäure und 23 g Anilin. (Ztsch. f. Elektrochem. 1896, 472.) Das regelmässige Auftreten von Anilin sowie die Beobachtung, dass sich bei der Reduktion auch der Azoxykörper bildete, veranlassten Elbs zur Untersuchung, ob das Amidophenol nicht möglicherweise durch Spaltung von intermediär auftretendem Oxyazokörper entstanden sein könnte. Letzterer konnte durch den umlagernden Einfluss der Schwefelsäure aus dem Azoxykörper gebildet worden sein. Die Reaktion wäre folgende:

1) $C_6H_5N \overset{O}{\diagup\diagdown} NC_6H_5 = C_6H_5N = N \cdot C_6H_4 \cdot OH$
Azoxybenzol (1) (4)
p-Oxyazobenzol

2) $C_6H_5N = N \cdot C_6H_4 \cdot OH + 4H = C_6H_5 \cdot NH_2 + C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot OH$
(1) (4) (1) (4)
p-Oxyazobenzol Anilin p-Amidophenol.

Die notwendige Folgerung war aber dann, wie aus der Reaktionsgleichung 2 hervorgeht, dass bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols unter den angegebenen Bedingungen äquivalente Mengen Anilin entstehen mussten, wie es auch thatsächlich der Fall war. Infolgedessen kam Elbs zu dem Schlusse, da er nachweisen konnte, dass Amidophenol an und für sich nicht zu Anilin reduzierbar war, die Bildung desselben ganz oder teilweise auf eine Spaltung des Oxyazokörpers zurückzuführen. Dann musste aber auch der Azoxykörper bei der Reduktion unter analogen Bedingungen Amidophenol und Anilin liefern. Versuche, die in dieser Richtung ausgeführt wurden, ergaben jedoch in erster Linie Benzidinsulfat und nur Spuren von Amidophenol und Anilin. Damit war der Beweis geliefert, dass die Bildung des Azoxybenzols bei der Reduktion des Nitrobenzols in schwefelsaurer Lösung eine Nebenreaktion war, die auf die Bildung des Amidophenols keinerlei Einfluss hatte, ebenso wie das Auftreten des Anilins,

das Elbs in so grosser Menge erhielt, hauptsächlich durch direkte Reduktion des Nitrobenzols nnter Mitwirkung des Elektrodenmateriales hervorgerufen sein musste. Inzwischen wurde dann von Gattermann bewiesen, dass das Amidophenolderivat thatsächlich durch Umlagerung aus intermediär gebildetem Hydroxylaminkörper entstand.

Durch elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols in Vitriolöl erhielten Noyes und Clement (Ber. d. D. Chem. Ges. 1893, 990) die p-Amidophenol-o-Sulfonsäure

$NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot HSO_3 \cdot OH$.
(1) (2) (4)

Das Charakteristische der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper in konzentrierter Schwefelsäure unter Verwendung von Platinelektroden besteht also allgemein darin, dass ausser der Reduktion der Nitrogruppen zu Amidogruppen, stets in Parastellung zu letzteren, falls dieselbe unbesetzt ist, eine Hydroxylgruppe und zuweilen noch der Sulfosäurerest eintritt. Diese sogenannte Gattermann'sche Reaktion ist auf eine grössere Anzahl Nitrokörper, als Dinitroderivate und Homologe des Nitrobenzols, Nitrocarbonsäuren und deren Ester, Nitroamine, Nitroketone, Nitroderivate des Chinolins und solcheder Naphthalinreihe angewandt worden. So erhielten Gattermann und seine Schüler (Ber. d. D. Chem. Ges. 1893, 1848—52; 1894, 1929—39; 1896, 3034) aus:

a. Nitrokohlenwasserstoffe:

m-Dinitrobenzol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ → o, p-Diamidophenol $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot OH$.
(3) (1) — (1) (3) (4)

m-Bromnitrobenzol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot Br$ → 1,3-Bromamidophenol $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot Br \cdot OH$.
(1) (3) — (1) (3) (4)

o-Nitrotoluol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ → o-Amido-m-Kresol $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH$.
(1) (2) — (1) (2) (4)

m-Nitrotoluol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ → m-Amido-o-Kresol $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH$.
(1) (3) — (1) (3) (4)

o, p-Dinitrotoluol $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NO_2$ → 2, 4, 5-Diamidokresol $CH_3 \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot NH_2 \cdot OH$.
(1) (2) (4) — (1) (2) (4) (5)

4-Brom-2-Nitrotoluol $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Br$ → 4, 2, 5-Bromamidokresol $CH_3 \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot Br \cdot OH$.
(1) (2) (4) — (1) (2) (4) (5)

4-Brom-3-Nitrotoluol $CH_3 . C_6H_3 . NO_2 \cdot Br$ → 4, 3, 6-Bromamidokresol $CH_3 \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot Br \cdot OH$.
(1) (3) (4) — (1) (3) (4) (6)

2-Nitro-p-Xylol $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot CH_3$ → 2, 4, 5-Amidoxylenol $CH_3 \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot OH$.
(1) (2) (4) — (1) (2) (4) (5)

b. Sulfosäuren der Nitrokohlenwasserstoffe.

m-Nitrobenzolsulfosaure $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot HSO_3$ → p-Amidophenol-m-Sulfosaure $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot HSO_3 \cdot OH$.
(1) (3) — (1) (3) (4)

2-Nitrotoluol-4-Sulfosäure $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot HSO_3$
(1) (2) (4)

→ 2, 4, 5-Amidokresolsulfosäure $CH_3 \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot HSO_3 \cdot OH$.
(1) (2) (4) (5)

α_1-Nitronaphthalin-α_3-Sulfosäure $NO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot HSO_3$
(α_1) (α_3)

→ α_1, α_2-Amidonaphthol-α_3-Sulfosäure $NH_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot OH \cdot HSO_3$.
(α_1) (α_2) (α_3)

α_1-Nitronaphtalin-β_3-Sulfosäure $NO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot HSO_3$
(α_1) (β_3)

→ α_1, α_2-Amidonaphthol-β_3-Sulfosäure $NH_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot OH \cdot HSO_3$.
(α_1) (α_2) (β_3)

α_1-Nitronaphthalin-β_4-Sulfosäure $NO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot HSO_3$
(α_1) (β_4)

→ α_1, α_2-Amidonaphthol-β_4-Sulfosäure $NH_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot OH \cdot HSO_3$.
(α_1) (α_2) (β_4)

α_1-Nitronaphthalin-β_2, β_3-Disulfosäure $NO_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot HSO_3 \cdot HSO_3$
(α_1) (β_2) (β_3)

→ α_1, α_2-Amidonaphthol-β_2 β_3-Disulfosäure $NH_2 \cdot OH \cdot C_{10}H_4 \cdot HSO_3 \cdot HSO_3$.
(α_1) (α_2) (β_2) (β_3)

α_1-Nitronaphthalin-β_3, β_4-Disulfosäure $NO_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot HSO_3 \cdot HSO_3$
(α_1) (β_3) (β_4)
→ α_1, α_2-Amidonaphthol-β_3, β_4-Disulfosäure $NH_2 \cdot OH \cdot C_{10}H_4 \cdot HSO_3 \cdot HSO_3$.
(α_1) (α_2) (β_3) (β_4)

c. Nitroamine.

m-Nitranilin $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ → o, p-Diamidophenol $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot OH$.
(1) (3) (1) (3) (4)
m-Nitrodimethylanilin $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$
(1) (3)
→ o, p-Dimethyldiamidophenol $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$.
(1) (3) (4)
(Voigt, Zeitschr. für angew. Chem. 1894, 107.)
2 Nitro-4-Toluidin $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2$ → 2, 4, 5-Diamidokresol $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot NH_2 \cdot NH_2 \cdot OH$.
(1) (2) (4) (1) (2) (4) (5)

d. Nitrocarbonsäuren.

o-Nitrobenzoësäure $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ und deren Methyl- resp. Aethylester
(1) (2)
→ m-Oxy-o-Amidobenzoësäure $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot COOH \cdot OH$ oder die betreffenden Ester.
(1) (2) (4)
m-Nitrobenzoësäure $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ resp. der Methylester
(1) (3)
→ o-Oxy-m-Amidobenzoësäure $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot COOH \cdot OH$ oder den Ester.
(1) (3) (4)
2-Nitro-4-Toluylsäure $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot COOH$ resp. der Methyl- oder Aethylester
(1) (2) (4)
→ 2, 5-Amidooxy-4-Toluylsäure $CH_3 \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot COOH \cdot OH$ resp. die Ester.
(1) (2) (4) (5)
3-Nitrocuminsäure, 3-Nitro-p-Isopropylbenzoësäure, $C_3H_7 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot COOH$ resp. der Methyl-
(1) (3) (4)
oder Aethylester → 3-Amido-6-Oxycuminsäure $C_3H_7 \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot COOH \cdot OH$ resp. die Ester.
(1) (3) (4) (6)
m-Nitrozimmtsäure $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot COOH$ und der Aethylester
(1) (3)

$$\text{→ Amidocumarin } \underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_3 \begin{cases} CH = CH \ (3) \\ \quad | \qquad | \\ O - CO \ (4) \end{cases}$$

o-Nitrozimmtsäure $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot COOH$ und deren Ester
(1) (2)
→ m-Oxy-o-Amidozimmtsäure $NH_2 \cdot C_6H_3OH \cdot CH = CH \cdot COOH$.
(1) (4) (2)
5-Nitroisophthalsäure $COOH \cdot C_6H_3 \cdot COOH \cdot NO_2$
(1) (3) (5)
→ 5-Amido-2-Oxyisophthalsäure $COOH \cdot COOH \cdot C_6H_2 \cdot OH \cdot NH_2$.
(1) (3) (2) (5)
5-Nitroterephthalsäure $COOH \cdot C_6H_3 \cdot COOH \cdot NO_2$
(1) (4) (5)
→ 5-Amido-2-Oxyterephthalsäure $COOH \cdot COOH \cdot C_6H_2 \cdot OH \cdot NH_2$.
(1) (4) (2) (5)

e. Nitroketone.

$$\text{m-Nitroacetophenon } \underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{C} \begin{cases} CH_3 \\ O \end{cases}$$

$$\text{→ m-Amido-o-Oxyacetophenon } \underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(4)}{OH} \cdot \underset{(3)}{C} \begin{cases} CH_3 \\ O \end{cases}$$

m-Nitrobenzophenon $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C \lessgtr {C_6H_5 \atop O}$ (1)

→ m-Amido-o-Oxybenzophenon $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot C \lessgtr {C_6H_5 \atop O}$ (1) (4) (3)

m-Nitrophenyl-p-Tolylketon $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C \lessgtr {O \atop C_6H_4 \cdot CH_3}$ (1) (3) (1) (4)

→ m-Amido-o-Oxyphenyl-p-Tolylketon $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot C \lessgtr {O \atop C_6H_4 \cdot CH_3}$ (1) (4) (3) (1) (4)

f. Nitrochinoline.

ana-Nitrochinolin (NO_2, N) → ana-Amido-o-Oxychinolin (NH_2, OH N)

o-Nitrochinolin (NO_2 N) → o-Amido-ana-Oxychinolin (OH, NH_2 N)

ana-Nitro-p-Toluchinolin (NO_2, CH_3, N) → ana-Amido-o-Oxy-p-Toluchinolin (NH_2, CH_3, OH N)

(Fortsetzung folgt.)

ELEKTROCHEMISCHE UNTERNEHMUNGEN IN DEN VEREINIGTEN STAATEN VON NORDAMERIKA.

Von *Fritz Krull*, Ingenieur, Teslić. (Bosnien).

Die Elektrochemie hat in den Vereinigten Staaten von Nordamerika in den letzten Jahren ganz bedeutende Fortschritte gemacht.

Den Hauptmittelpunkt für diese junge Industrie bilden die Niagara-Fälle, an deren Ufern die Niagara-Power Co. und die Canal Co. den industriellen Etablissements die nötige elektrische Kraft liefern.

Produziert werden hauptsächlich Aluminium, Calciumcarbid, Carborund, künstlicher Graphit, Phosphor, Bleischwamm, chlorsaures Kalium, Aetznatron, Chlorkalk und metallisches Natrium.

Die Pittsburg-Reduction Co. war die erste elektrochemische Anlage bei den Fällen; sie beschäftigte sich mit der Gewinnung von Aluminium nach dem Verfahren von Charles M. Hall. Ursprünglich lag die Fabrik in Kensington, Pennsylvania, wurde aber dann an die Fälle verlegt. Zur Zeit hat die Pittsburg-Reduction Co. zwei Anlagen von je 5000 P. S. Die verwendeten Reduktionsgefasse bestehen aus rechtwinkligen, eisernen Kästen, die mit einer dicken Kohlenschicht als Kathode ausgekleidet sind und einen Hohlraum von etwa 1,4 m Länge, 0,75 m Breite und 0,15 m Tiefe bilden.

Die Anoden bestehen in 40 Kohlencylindern von etwa 8 cm Durchmesser und 45 cm Länge, die in 4 Reihen zu je 10 über den Kasten angeordnet sind und in das aus flüssigen Fluoriden bestehende Bad hineinreichen. Der elektrische Widerstand erzeugt Wärme genug, um das Bad, ohne Hinzufügung von Wärme von aussen, flüssig zu erhalten. Von Zeit zu Zeit wird Thonerde hinzugegeben und alle 24 Stunden das gebildete Aluminium abgelassen. Der so ununterbrochen Tag und Nacht arbeitende Betrieb produziert in den beiden Anlagen, die zusammen über 100 Stück solcher, in 24 Stunden etwa 50 kg liefernder, Kästen besitzen, pro Tag etwa 5000 kg Aluminium.

Carborund wird von seinem Erfinder, Edward C. Acheson, in einem an den Niagara-Fällen errichteten Etablissement das früher in Monongahela-City, Pennsylvanien, sich befand, hergestellt.

Die Fabrikation beruht nicht auf der elektrolytischen Wirkung des elektrischen Stromes, sondern auf dessen Hitze; ein sehr kräftiger elektrischer Strom wird durch einen Haufen groben Koks geleitet, um welchen die Rohmaterialien (d. h. pulverisierter Koks, Sand, eine geringe Menge von Sägemehl und eine kleine Quantität gewöhnlichen Salzes) aufgehäuft sind. Nach Beendigung des Prozesses (24 bis 36 Stunden) bildet der fertige Carborund in der Nähe des Kokskernes grosse Krystalle von ausserordentlich schöner Struktur, die mit grösserer Entfernung vom Kokskerne an Schärfe und Grösse immer mehr verlieren, bis das an der Aussenseite gebildete Produkt nur noch ein amorphes Pulver ist.

Jeder von den zur Zeit betriebenen zehn Oefen liefert bei gutem Feuer etwa 2 t Carborund. Dasselbe wird gemahlen und nach der Grösse der Körnung (von etwa 3 mm Durchmesser bis zum feinsten Pulver) sortiert. Verwendet wird es bekanntlich als Ersatz von Schmirgel, zu Mahl- und Wetzsteinen, zu Schleifsteinen und Handwerkszeugen aller Art und Grösse. Das an der Aussenseite gebildete, früher als wertlos angesehene amorphe Pulver giebt ausserordentlich feste Ziegel zur Auskleidung von Oefen, die sehr hohe Temperaturen auszuhalten haben.

Eine weitere Verwendung findet der elektrische Strom in der Herstellung von künstlichem Graphit, die ebenfalls von Acheson betrieben wird. Bei der Fabrikation von Carborund hatte Acheson bemerkt, dass sich stets unmittelbar am Rande des Kokskernes, also in der Zone der grössten Hitze, eine Schicht von Graphit bildete, so dass er annahm, dass der Graphit das Zersetzungsprodukt eines vorher gebildeten Carborunds sei.

Reine Kohle liess sich durch den elektrischen Strom nicht in Graphit verwandeln; setzte Acheson derselben aber andere Stoffe, z. B. geringe Quantitäten eines metallischen Salzes oder eines Oxydes zu, so bekam er Graphit. Eine graphitgebende Mischung ist z. B. 97 Teile amorphe Kohle (pulverisierter Koks oder Holzkohle) und 3 Teile Eisenoxyd. Man bildet aus dieser Mischung irgend einen Artikel von gewünschter Form und setzt ihn der Wirkung eines starken elektrischen Stromes aus, wodurch er in Graphit umgewandelt wird. Das Eisenoxyd verflüchtigt sich vollständig und lässt sich im Graphit nicht mehr nachweisen.

In einem anderen Etablissement wird nach den bekannten Verfahren von Hamilton Y. Castner auf elektrischem Wege aus Kochsalz Aetznatron und Chlorkalk gewonnen, während in einer anderen Anlage nach einem Verfahren desselben Erfinders mittelst Elektrolyse metallisches Natrium und Aetznatron gewonnen werden. Das Produkt kommt teils in unverarbeitetem Zustande auf den Markt, teils verarbeitet zu Natriumperoxyd für Bleizwecke oder Cyanid für die Goldgewinnung oder beim Galvanisieren.

Nach einem von Charles E. Acker erfundenen Verfahren wird seit kurzem in einem anderen Etablissement Aetznatron und Chlorkalk gewonnen; bei diesem Verfahren wird geschmolzenes Chlornatrium und als Kathode geschmolzenes Blei verwendet. Es entsteht eine Verbindung von Natrium und Blei, die man bei Herstellung von galvanischen Elementen statt des Zinkes zu verwenden beabsichtigt, und aus der man das Natrium mittelst Destillation oder in Form von Aetznatrium durch Behandlung mittelst Wasser ausscheiden kann.

Ferner wird in sehr bedeutendem Umfange auf elektrischem Wege an den Niagara-Fällen Kaliumchlorat aus Chlorkalium nach dem Verfahren von Gibbs und Franchot gewonnen.

Denselben Zweck hat eine in Bay-City (Michigan) errichtete Fabrik.

Die Union Carbid Co. stellt in zwei Fabriken (zu Niagara-Falls und zu Marie, Michigan) in continuierlicharbeitenden Horrey-Oefen Calciumcarbid dar; 1898 lieferte die Fabrik zu Niagara-Falls 8—10 t pro Tag, wozu 2500 PS. nötig waren; 1899 war die

Produktion 20—30 t pro Tag bei einem Kraftaufwande von 5000 P. S.; jetzt fabriziert die Gesellschaft täglich etwa 40 t. Die Fabrikanten garantieren, dass 1 Pfd. Calciumcarbid 5 Kubikfuss Acetylen giebt. Grosse Mengen des Produktes gehen nach Deutschland, Südamerika und Japan; hinderlich steht der Industrie noch im Wege, dass Calciumcarbid als feuergefahrlich und explosiv behandelt wird, die Versicherungsraten sich daher sehr hoch stellen.

Auch in Canada sind zwei Fabriken für Calciumcarbid in Betrieb, eine zu St. Catherine (die jährlich etwa 1200 t Carbid liefert bei einem Kraftbedarf von 1200 P. S.) und eine zu Ottawa. In beiden Fabriken verwendet man den pot-furnace von James L. Willson, der auch an beiden Unternehmungen hervorragend beteiligt ist.

Zu Holcomb Rock im Staate Virginia stellt die Willson Aluminium Co. auf elektrischem Wege eine Reihe von Specialitäten dar, besonders auch zwei Sorten Chromeisen (krystallinisches und festes). Als Ofen wird ein modifizierter Willson pot-furnace verwendet. Früher wurden pro Monat 60 t produziert, jetzt etwa 150 tons. Die Hauptabnehmer sind die Carnegie Steel Co. und Bethlehem Iron Works. Die Chromstahlfabrikanten ziehen das krystallinische Chromeisen vor.

In Lockport (Staat New-York) wird Kupfersilicium elektrisch hergestellt, das zum Reinigen des Kupfers benutzt wird und mit einem Gehalt von 10% Silicium die Fabrik verlässt.

Seit Anfang v. J. verarbeitet die Electric Lead Reduction Co. of Niagara Falls elektrisch Bleiglanz zu Bleischwamm und Schwefelwasserstoff, wobei pro Tag 1 t Blei produziert wird. Die Fabrik vergrössert zur Zeit ihre Anlage auf eine tägliche Produktion von 10 t.

Die Oldenbury Electro-Chemical Co. gewinnt mittelst der Hitze des elektrischen Stromes Phosphor.

Dass ausser diesen hervorragendsten Betrieben noch eine grosse Anzahl anderer elektrochemischer Betriebe von geringerer, trotzdem aber doch immer noch bedeutender Ausdehnung bestehen, braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden; ebenso dass fortgesetzt neue Unternehmungen gegründet werden.

Ganz wesentlich trägt zur Gründung neuer Unternehmungen der Reichtum Nord-Amerikas und Canadas an gewaltigen Wasserkräften bei, die eine unerschöpfliche Quelle billiger mechanischer Kraft sind. So hat sich kürzlich auf der canadischen Seite der Niagara-Fälle die Ontario Power Co. organisirt, um auch hier elektrische Kraftwerke anzulegen. Die Gesellschaft ist mit 2000000 Doll. kapitalisiert und will 300000 PS. an elektrische Unternehmungen in Buffalo (Staat New-York) und in Canada selbst abgeben. — Ferner will eine Gesellschaft mit 3000000 Dollar Kapital die Wasserkraft des Sault River ausnutzen, von der allein die American Alkali Works 10000 PS. übernehmen, während jetzt schon 14000 PS. auf canadischer Seite zur Fabrikation von Cellulose ausgenutzt werden.

Nickelwerke und sonstige bedeutende chemische und hüttenmännische Anlagen sind in Vorbereitung, so dass auch Sault Ste. Marie ein Mittelpunkt der amerikanischen elektrochemischen Industrie zu werden im Begriffe steht.

Am Susquehana-River zu Conewango plant man die Anlage einer Kraftwerkes von 40000 PS.; am Catowba-River in North-Carolina ein solches von 2000 PS. und am Kalamazoo-River in Michigan eine Anlage von 40000 PS. Ferner soll am Mc. Cloud-River in der Shasta-Grafschaft, sowie am South Yuba-River in California ein Kraftwerk angelegt werden.

Dem praktischen Sinne der Amerikaner entspricht die Absicht, auch den Chicagoer Drainagekanal für elektrische Zwecke auszunutzen.

Der Preis für die elektrische Kraft ist sehr verschieden. Zu Niagara-Falls hat die Niagara Power Co. den Preis auf 20 Doll. pro 1 PS. jährlich festgesetzt; anderswo stellt er sich z. B. auf weniger als 7 Doll. und eine Gesellschaft, welche die etwa 275000 PS. starke Wasserkraft der Shadenegan-Falls am Jacques Cartier-River, 110 Meilen nordwestlich von Quebec an der Great Northern Railway, ausnutzen will, verlangt sogar nur 2 Doll. pro Jahr für 1 PS.

ÜBER DEN ERSATZ DES MONONATRIUMSULFITS DURCH DINATRIUMSULFIT IN CYANKALISCHEN MESSINGBÄDERN.

Von *Dr. Armin Fischer.*

In Heft 9 des VIII. Jahrganges (1901) dieser Zeitschrift habe ich unter dem Titel »Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfits durch Dinatriumsulfit in cyankalischen Kupferbädern« darüber berichtet, dass ein vollständiger Ersatz des für cyankalische Kupferbäder öfters vorgeschriebenen Mononatriumsulfits und der zur Umwandlung in Dinatriumsulfit erforderlichen Natriumcarbonatmenge durch die äquivalente Menge fertigen Dinatriumsulfits nicht angezeigt ist, weil sich aus einem so veränderten Boden häufig statt brillanter Niederschläge nur matte, oft streifige und fleckige erhalten lassen. Ich wies gleichzeitig nach, dass die für die nachträgliche Vernickelung von Zinkblechen erforderlichen brillanten Kupferniederschläge doch aus dem nur mittels Dinatriumsulfit hergestellten Bade erhältlich sind, wenn man geringe Mengen (ca. 6 g pro 1 l Bad) Mononatriumsulfit zufügt.

Es war nun zu erwarten, dass ähnliche Verhältnisse sich bei cyankalischen Messingbädern ergeben würden; es war das jedoch gegen diese Voraussetzung nicht der Fall. Es ergab eine derart schädliche Wirkung des Mononatriumsulfits auf die Beschaffenheit des Messingniederschlages, dass es angezeigt erscheint, nur Messingbäder ohne Verwendung dieses Satzes herzustellen.

Ich legte meinen Versuchen das nachstehende Messingbad von Pfanhauser (Elektroplattierung. IV, Aufl., S. 346) zu Grunde:

$N S_{100} = 0{,}3$ A.	1 Liter Wasser
Badspannung bei	14 g Natriumcarbonat, calc.
15 cm Elektroden-	20 g Natriumsulfat, calc.
entfernung	20 g Mononatriumsulfit
für Eisen: 2,7 V	20 g Cyankupferkalium
für Zink: 3,2 V	20 g Cyanzinkkalium
	1 g Cyankalium.
	2 g Chlorammonium

Für die in diesem Rezept vorgesehenen 20 g Mononatriumsulfit genügen 10 g calc. Natriumcarbonat zur Ueberführung in 24 g Dinatriumsulfit; da in der Badformel 14 g Natriumcarbonat vorhanden sind, so bleiben noch 4 g Natriumcarbonat zu anderen Umsetzungen (Einwirkung auf Chlorammonium) verfügbar. Ich ersetzte nun in der Badformel die 20 g Mononatriumsulfit und die 14 g calc. Natriumcarbonat durch 24 g calc. Dinatriumsulfit und 4 g. calc. Natriumcarbonat und stellte ein Bad nachstehender Formel her:

Gemeinsam gelöst	1 Liter Wasser
	4 g Natriumcarbonat, calc.
	20 g Natriumsulfat, calc.
	24 g Dinatriumsulfat, calc. (entsprechend 48 g krist. Salz)
	2 g Chlorammonium
Gemeinsam gelöst	20 g Cyankupferkalium
	20 g Cyanzinkkalium
	1 g Cyankalium

Bei Parallelversuchen mit dem Originalbade stellten sich nun ganz umgekehrte Verhältnisse ein, wie sie bei dem cyankalischen Kupferbade beobachtet worden waren. Hier liefert das Originalbad bei gleichen Versuchsbedingungen (Stromdichte, Elektrodenentfernung) bereits nach 5 Minuten Einhängedauer auf hochglanzpolierten Zink- und Eisenblechen matte, braunfleckige Messingniederschläge, während das veränderte Bad selbst nach Ablauf einer Stunde noch blanke, messingfarbige Niederschlage gab. Da ich von meiner Untersuchung des cyankalischen Kupferbades her wusste, dass in dem Originalbad noch unverändertes Mononatriumsulfit vorauszusetzen war, weil die Einwirkung des Mononatriumsulfits auf Natriumcarbonat in der vorgeschriebenen Verdünnung keine vollständige ist, so konnte ich die Entstehung der matten Niederschläge nur auf die Wirkung des Mononatriumsulfits zurückführen. Der experimentelle Nachweis gelang mir schon durch Zugabe von 3 g Mononatriumsulfit zu einem Liter des nur mittels Dinatriumsulfit hergestellten Bades. Dieses vorher ganz tadellose Bad zeigte nach dem Zusatz bereits nach 10 Minuten bei gleichen Versuchsbedingungen braune Streifen; eine weitere Zugabe von 3 g Mononatriumsulfit bewirkte ein Auftreten der braunen Flecken bereits nach 5 Minuten Einhangedauer.

Wie aus diesen Versuchen zu ersehen ist, spielt bei cyankalischen Messingbädern das Mononatriumsulfit die entgegengesetzte Rolle, wie bei cyankalischen Kupferbädern. Bei Verwendung frischer Messingbäder wird vielfach über ungleichmässiges Arbeiten derselben geklagt. Ein Teil dieser Klagen

würde gewiss aufhören, wenn nur mittels Dinatriumsulfit bereitete Bäder in Verwendung kämen. Das vor dem Gebrauch frischer Bäder zur Erzielung eines gleichmässigen Niederschlages häufig empfohlene Abkochen scheint hauptsächlich den Zweck zu haben, das von der Badherstellung eventuell vorhandene Mononatriumsulfit gänzlich umzusetzen.

Zur Herstellung blanker Messingniederschläge kann das oben beschriebene, veränderte Bad mit Vorteil verwendet werden; es arbeitet am besten mit der Stromdichte $N D_{100} = 0{,}3$ Ampère mit ca. 3 Volt.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1901.

Von *Dr. M. Krüger*. (Fortsetzung.)

Stromerzeugung.

a) Elemente.

Auf dem Gebiete der galvanischen Elemente ist in diesem Jahre wenig wertvolles zu verzeichnen. In den allermeisten Fällen handelt es sich bei den vorliegenden Neuerungen nur um die Anordnung der wichtigen Bestandteile des Elementes, der Elektroden oder des Elektrolyten, von neuen Kombinationen ist nicht die Rede. Diese Verhältnisse sind erklärlich, wenn man weiss, dass die Elemente heutzutage weniger Bedeutung als Stromquellen haben wie früher, nachdem die Akkumulatoren vielfach intensivere und die elektrischen Anlagen sichere Elektrizitätsquellen geworden sind. Dazu kommt, dass zwar nicht die Möglichkeit neue Anordnungen zu ersinnen, aufgehört hat, aber doch bequeme und brauchbare Konstruktionen in genügender Auswahl vorliegen.

Ein gutes Element dürfte das von der Columbus, Elektrizitäts-Gesellschaft in Ludwigshafen a. Rh. (D. R. P. 114 486) sein. Bei demselben besteht der Depolarisator aus Quecksilberchlorür, Graphitpulver und kohlensaurem Kalk, der Elektrolyt aus Chlorzinklösung, während die Elektroden Kohle oder Platin und metallisches Zink sind. Ueber dieses Element bringt der Elektrotechnische Anzeiger 1901, 308[47]) eine genauere Beschreibung. — In dem Element von H. de Rufz de Lavison (D. R. P. 109 845)[48]) geschieht die Depolarisation des Wasserstoffs durch heisse Luft, welche in einem aus Kupferdrahtgewebe hergestellten Behälter eingeblasen wird. Den gleichen Zweck erreichten L. Guitard und E. H. Roch (D. R. P. 111 407)[49]) dadurch, dass dem Elektrolyten unter höherem Druck stehender Sauerstoff, Chlor und Brom aus einem Vorratsgefäss nach Bedarf zugeführt wird. — W. Stepney Rawson (D. R. P. 114 487)[50]) hat eine galvanische Batterie mit innerer Heizung konstruiert, welche einen geschmolzenen Elektrolyten enthält. — Bei dem galvanischen Element von H. J. Dercum (D. R. P. 114 483)[51]) sind eine grössere Anzahl von Zink- und Kohleelektroden angeordnet, so zwar, dass die Zinkelektroden mit dem isolierten Boden, die Kohlenelektroden mit den Seitenwänden des Kastens in Verbindung stehen. — A. Krayn hat ein galvanisches Kippelement mit Drehvorrichtung sich patentieren lassen (D. R. P. 116 837)[52]). Die Anordnung ist hier so getroffen, dass das Element in ein Gestell eingebaut ist, so dass beim Niederdrücken das Elementgefäss um 90° gedreht wird und sich mit dem Elektrolyten füllt, während beim Aufhören des Druckes die Lösung in das Vorratsgefäss zurückläuft und so die Elektrizitätserzeugung aufhört. — Die Vorrichtung zum Füllen und Entleeren von Batterien von W. A. Th. Müller und Adolf Krüger (D. R. P. 111 406)[53]) besteht in folgendem: Das Batteriegefäss enhält zur Feststellung der Elektroden Rippen, welche hohl sind und unten mit dem Elektrolytraum, oben mit einer abgeschlossenen Rinne verbunden sind, welch letztere mit einem Vorratsgefäss in Verbindung steht, sodass durch Höher- und Niederstellen desselben die Füllung oder Entleerung des Batteriegefässes erfolgen kann. — Ueber die Be-

---

47) Diese Zeitschr. VIII. 187.
48) Diese Zeitschr. VII. 207.
49) Diese Zeitschr. VII. 275.
50) Diese Zeitschr. VIII. 93.
51) Diese Zeitschr. VIII. 93.
52) Diese Zeitschr. VIII. 139.
53) Diese Zeitschr. VII. 275

handlung von Cupronelementen, die eine sehr bequeme Elektrizitätsquelle für kleine elektrochemische Versuche darstellen, verbreitet sich mit bemerkenswerten Vorschlägen E. Jordis[54]).

b) Akkumulatoren.

In neuerer Zeit benutzt man vielfach zur Herstellung der Sammlerplatten Träger aus isolierendem Material, in das die aktive Masse mit den metallischen Zuleitungen eingebettet ist, um das Gewicht des Akkumulators zu verringern und denselben gegen Stösse unempfindlicher zu machen. Dies ist besonders wichtig für Batterien, welche Traktionszwecken dienen, nur bleibt es zweifelhaft, ob dadurch wirklich die Lebensdauer erhöht wird, denn der Zusammenhang der aktiven Masse mit der leitenden Grundlage ist bei solchen Konstruktionen ein ziemlich geringer. Von solchen Konstruktionen sind folgende zu erwähnen: Die Sammlerelektrode von W. M. Mc Dougall (D. R. P. 110 929)[55]) besteht aus einem gitterartigen Träger aus nicht leitendem Material, in welchen die aktive Masse eingestrichen ist und den Strom durch in Kanälen untergebrachte Zuleitungsstreifen aus Blei zugeführt erhält. — A. Ricks (D. R. P. 113 207)[56]) hat sich gleichfalls einen Masseträger patentieren lassen, der aus nichtleitendem Stoff besteht und nach aufwärts gekehrte Rippen enthält, in welche die aktive Masse samt geeigneten Stromzuführungen zu liegen kommt. Auch bei der Sammlerelektrode von C. Silber (D. R. P. 114 026)[57]) ist der Masseträger nicht leitend, und zwar besteht derselbe aus einem Rahmen, welcher die aktive Masse und ein Gitterwerk aus Bleidraht aufnimmt. Die aktive Masse wird mittest durchlöcherter Hartgummiplättchen, welche mit Hartgummistäben verbunden sind, von beiden Seiten fest, aber mit elastischem Druck an das Gitter gepresst.

Neben diesen Neuerungen werden aber auch die alten Konstruktionen immer wieder zu verbessern getrachtet. Die Kölner Akkumulatoren-Werke Gottfried Hagen haben sich eine Rippenplatte patentieren lassen (D. R. P. 116924)[58]), welche den Abzug der Gase, die bei der Ladung und beim Stehen des Akkumulators auftreten, erleichtern soll. Zu diesem Zwecke sind die sehr schmalen Rippen senkrecht durchschnitten, so dass die Rippen zickzackförmig in der Plattenoberfläche verlaufen. — Bei dem Verfahren zur Herstellung der negativen Elektroden für elektrische Sammler von A. Müller (D. R. P. 118 088)[59]) wird die eigentliche Elektrodenplatte besonders hergestellt und dann durch Einpassen in den Elektrodenrahmen leitend befestigt. — Bei der Sammlerelektrode von R. Käs (D. R. P. 114 484)[60]) befindet sich die aktive Masse in kleinen Bleikästchen, welche übereinander angeordnet sind, so zwar, dass durch angebrachte Stege ein genügender Zwischenraum zwischen den einzelnen Kästchen zur Herstellung einer guten Zirkulation des Elektrolyten bleibt. — Eine Sammlerelektrode aus aneinanderliegenden Bleistreifen haben sich die Sächsischen Akkumulatoren-Werke patentieren lassen (D. R. P. 111 264)[61]) — Die Akkumulatorenplatte von S. Y. Heebner (D. R. P. 114 485)[62]) ist eine Massenplatte, welche so hergestellt wird, dass eine Anzahl von Metallstreifen an ein Querstück angelötet ist, und die entstandenen Oeffnungen mit aktiver Masse ausgefüllt werden. — Nach dem Patente von J. Myers (D. R. P. 116923)[63]) werden Sammlerplatten in der Weise hergestellt, dass man oxydfreien Bleischwamm zuerst bis zu einem spezifischen Gewicht von 4 und nach dem Trocknen in sauerstofffreier Atmosphäre bis zu dem spezifischen Gewichte 7,75 zusammenpresst. — H. H. Strecker (Engl. Pat. No. 9351 [1899]) benutzt zur Herstellung von Masseplatten Mennige und andere höhere Oxyde des Bleies, weil solche mit Schwefelsäure neben Bleisulfat noch Bleisuperoxyd ergeben und dadurch poröser und leichter formierbar werden. — Zur Erhöhung der Porosität der Masse von Sammlerplatten wird nach dem Verfahren von C. Fr. Th. Stendebach und H. M. Fr. Reitz (D. R. P. 117 925)[64]) derselben eine grössere Menge Zucker zugesetzt, und um zu verhindern, dass durch die Formierungsflüssigkeit der Zucker zu rasch herausgelöst und dadurch die Platte zerstört wird, wird die letztere noch in Oel eingetaucht. — Zur Trennung der positiven und negativen Elektroden im Akkumulator verwendet O. Behrend (D. R. P. 111 405)[65]) Platten aus Lufah, welche den Elektrolyten aufgesaugt halten, ohne von ihm verändert zu werden.

---

54) Zts. f. E. VII. 469.
55) Diese Zeitschr. VII. 230.
56) Diese Zeitschr. VIII. 69.
57) Diese Zeitschr. VIII. 70.
58) Diese Zeitschr. VIII. 164.
59) Diese Zeitschr. VIII. 188.
60) Diese Zeitschr. VIII. 93.
61) Diese Zeitschr. VII. 230.
62) Diese Zeitschr. VIII. 92.
63) Diese Zeitschr. VIII. 164.
64) Diese Zeitschr. VIII. 139.
65) Diese Zeitschr. VII. 253.

Die Akkumulatoren- und Elektrizitäts-Werke, Aktiengesellschaft vorm. W. A. Boese & Co. in Berlin hat sich zwei die Herstellung von Akkumulatoren betreffende Verfahren patentieren lassen. Das erste betrifft eine Bleipresse zum Walzen der Sammlerplatten (D. R. P. 111 509)[66]), welche eine aus Scheiben bestehende Walze enthält, so gestaltet, dass die Bleiplatten mit schräg gestellten Rippen, die durch Leisten getrennt sind, versehen werden.

Nach dem anderen Verfahren (D. R. P. 111 912) wird die verbrauchte Masse der Sammlerplatten, welche aus Bleischwamm, Bleisulfat und organischen Bleiverbindungen besteht, dadurch wieder für die Wiederverwendung präpariert, dass man sie nach dem Waschen mit Ammoniumcarbonat digeriert, um alles in Bleicarbonat überzuführen, das hierauf durch Erhitzen auf 300—350° in Bleioxyd verwandelt wird.

Wieder ist von Versuchen zu berichten, aus anderen Materialien als Blei Akkumulatoren herzustellen. Wie weit dieselben Erfolg haben, lässt sich vorläufig nicht absehen, im grossen und ganzen aber muss konstatiert werden, dass alle diese Neuerungen wesentlich teuerer zu stehen kommen, als der alte Bleiakkumulator. E. W. Jungner (D. R. P. 113 726 und 114 905)[67]) verwendet als Elektroden in alkalischer Lösung eine Silberschwamm- und eine Cadmiumelektrode. Erstere erhält er durch Reduktion von Chlorsilber, sie soll im alkalischen Elektrolyten bei der Ladung in Silbersuperoxyd übergehen, letztere wird gewonnen, indem Cadmiumoxyd auf ein Netz von Cadmiumdrähten aufgetragen wird, sie erleidet bei der Ladung Reduktion zu metallischem Cadmium. — Viel Staub hat der neue Edison-Akkumulator aufgewirbelt, der nach einem Bericht in dieser Zeitschrift, VIII, 83, aus einer Anode von Eisen- und einer Kathode von Nickelsuperoxyd besteht, welche in Kalilauge eingesetzt sind und eine mittlere Entladespannung von 1,1 Volt aufweist. Eine ziemlich absprechende Kritik dieses Akkumulators ist in dieser Zeitschrift, VIII, 97 veröffentlicht. Noch einen anderen Akkumulator hat Edison angegeben, dessen Elektroden in alkalischer Lösung aus Kupfer und Cadmium bestehen. Ueber diesen Akkumulator fällt R. Gahl[68]) ein sehr ungünstiges Urteil. So beträgt die Entladespannung nur 0,38 Volt, die Ladespannung 0,5 Volt bei verhältnismässig kleiner Stromdichte. Es müssten also immer 5 solcher Zellen hintereinander geschaltet werden, um die Spannung einer einzigen Akkumulatorenzelle aus Blei zu erreichen. — Ein gewisses Interesse besitzt der Gasakkumulator von Commelin und Viau, den A. Bainville in L'Electr. 20, 282 beschreibt. Dieser stellt gleichzeitig ein Metall- und ein Gasvoltameter vor. Als Elektrolyt dient Cadmiumsulfat, die Anode wird von einem Kohlezylinder oder Kohleröhren, die Kathode aus Hartblei gebildet. Die Wirkungsweise des Akkumulators ist die folgende: Bei der Ladung scheidet sich am Blei Cadmium aus, während an der Kohle Sauerstoff entweicht, welcher in einem Gasbehälter unter Druck aufgefangen wird. Bei der Entladung löst sich das Cadmium wieder auf, und der an der Kohle nun erscheinende Wasserstoff wird durch den dort vorhandenen Sauerstoff verbrannt. — St. v. Laszczynski unterwirft eine Anzahl von neuen Stromsammlern aus anderen Materialien als Blei einer kritischen Besprechung[69]). Nach seiner Ansicht dürfte der von E. Jungner angegebene Akkumulator mit Silbersuperoxyd als Depolarisator wenig Bedeutung gewinnen, weil er zu teuer kommt. Aussichtsreicher sei der von Michalowski, bei welchem die positive Platte Nickelsesquioxyd enthält, während die Kathode aus Zink, der Elektrolyt aus Alkalihydroxyd besteht. Grosse Bedenken bestehen dagegen bezüglich des neuen Edison-Akkumulators.

Noch wäre ein ausführlicher Bericht über den Progress-Akkumulator[70]) zu erwahnen, in dem besondere Beachtung die Lade- und Entladeversuche verdienen.

c) Hilfsapparate.

Die wichtigsten Apparatbestandteile für elektrochemische Zwecke sind bekanntlich die Elektroden und Diaphragmen. Was erstere anbelangt, so ist allerdings kein Zweifel darüber, dass Platin oder Platiniridium das idealste Elektrodenmaterial für wässerige Elektrolyte darstellt. Sein hoher Preis aber zwingt in weitaus den meisten Fällen dazu, dasselbe durch Kohle zu ersetzen, obgleich es bekannt ist, dass die Kohle nur wenig widerstandsfähig gegenüber den elektrolytischen Einwirkungen ist. Für schmelzflüssige Elektrolyten kann übrigens Kohle als Anodenmaterial kaum umgangen werden. F. Winteler[71]) hat nun die Verhältnisse, welche für die Verwendung der Kohle zu

[66]) Diese Zeitschr. VII. 276.
[67]) Diese Zeitschr. VIII. 46, 111.
[68]) Zts. f. Elektrotechn. 1901, Heft 17.
[69]) Zts. f. E. VII. 821.
[70]) Diese Zeitschr. VIII. 130.
[71]) Zts. f. E. VII. 356.

elektrolytischen und elektrothermischen Prozessen wichtig sind, einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Bei solchen wässerigen Prozessen, bei denen Sauerstoff entsteht, kann Kohle nie verwendet werden, da sie Oxydation im Elektrolyten erfährt und denselben verunreinigt. Dagegen kann Kohle für Chloridelektrolysen unter bestimmten Bedingungen gut als Elektrode dienen. Sie darf aber vor allen Dingen nur sehr geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen enthalten, weil dieselben von Chlor zerstört werden und raschen Zerfall erleiden. Damit die Kohlen nicht durch die Gasentwicklung zersprengt werden, dürfen sie nur wenig porös sein, und ferner sollen keine anorganischen Verunreinigungen, welche von dem Elektrolyten oder von den anodisch entstehenden Gasen angegriffen werden können, in der Kohle vorhanden sein. Für die Darstellung von Aluminium können Kohlenwasserstoffe in der Kohle in grösserem Betrage anwesend sein, weil ja auch die Kohle bei diesem Prozesse verbrennt; schädlich ist dagegen der Gehalt an Silicium, welcher zur Verunreinigung des Aluminiums führt. Kohle aus Petroleum- oder Theerkoks erfüllt hier alle Anforderungen. Für die Carbidfabrikation endlich kann auch eine unreinere Kohle benützt werden, da die Rohmaterialien selbst wenig rein sind. — Eine interessante Schilderung der Entwicklung der Kunstkohlenfabrikation verdanken wir J. Zellner[72]).

Was die Diaphragmen anbelangt, so ist nur zu erwähnen, dass es Le Blanc[73]) im Verein mit der Mettlacher Firma Villeroy & Boch gelungen ist, ein in sauren Lösungen sehr beständiges und billiges Diaphragma herzustellen, das zudem in ganz bedeutenden Dimensionen fabriziert werden kann. Neuerdings hat Le Blanc ein ähnliches Diaphragma gefunden, das nur die Hälfte des Widerstandes des obigen Diaphragmas besitzt.[73a])

Eine originelle Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate, welche einen gleichmässigen Zufluss des Elektrolyten zum Elektrolyseur unabhängig von dem Niveau im Reservoir bewerkstelligt, ist H. Carmichael (D. R. P. 112 818)[74]) patentiert worden. — Ein Apparat von Otto (D. R. P. 114 738) zur selbstthätigen Zuführung bestimmter Chemikalienmengen zu Flüssigkeiten besteht aus 2 Behältern, welche durch einen Wagebalken successive und automatisch mit der Wasserleitung verbunden und nach geschehener Füllung zum Auslaufen gebracht werden. — Zur Bestimmung des Gewichts von in elektrolytischen Bädern niedergeschlagenen Metallen hat W. Pfanhauser jr.[75]) eine voltametrische Wage (D. R. P. 120 843) konstruiert, welche in den Stromkreis der galvanoplastischen Zelle eingeschaltet wird und ein durch eine Wage beeinflusstes Kupfervoltameter vorstellte. Ist die dem gewünschten Edelmetall-(Silber, Gold)Niederschlag entsprechende Menge Kupfer abgeschieden, so schaltet die Wage den Strom selbstthätig aus und kündet dies gleichzeitig durch ein elektrisches Glockensignal an. Wie nun P. Ferchland[76]) darthut, ist diese voltametrische Wage schon im Jahre 1880 dem Prinzip nach von Edison angegeben worden.

Nachdem Bredig und Hahn ihr Ampèremanometer[77]) veröffentlicht hatten[78]), beschreibt André Job[79]) ebenfalls ein solches Instrument, für das er nicht nur die Priorität, sondern auch eine grössere Genauigkeit beansprucht. Ostwald[80]) bemerkt hierzu, dass das Prinzip dieses Apparates zuerst von ihm benutzt wurde, um die periodischen Aenderungen metallischen Chroms zu demonstrieren. Bredig und Halm erklären weiterhin[81]), dass ihr Apparat schon wesentlich vor dem Job's beim deutschen Patentamt angemeldet wurde. — Einen Elektrodenrührer für elektrolytische Reduktionsprozesse hat W. Löb[82]) konstruiert, auch B. Neumann veröffentlicht[83]) einen ähnlichen Rührer mit gasdichtem Verschluss. — Erwähnt sei noch eine auch für elektrolytische Zwecke sehr geeignete Laboratoriumskreispumpe von E. Jordis[84]).

Zur fortlaufenden Einschaltung von Gruppen einer Sammelbatterie hat sich J. Thomson (D. R. P. 114 302)[85]) einen walzenartigen Umschalter patentieren lassen. — Um eine zu weitgehende Entladung von Akkumulatorenbatterieen zu verhindern und ein diesbezügliches Signal zu geben, hat die Pope Manufacturing Company Hartford eine Vorrichtung konstruiert (D. R. P. 116 945)[86]), welche entweder auf der Differenzwirkung

[72]) Zts. f. E. VII. 517.
[73]) Zts. f. E. VII. 294.
[73a]) Zts. f. E, VII. 653.
[74]) Diese Zeitschr. VIII. 44.

[75]) Zts. f. E. VII. 923.
[76]) Zts. f. E. VII. 976.
[77]) Zts. f. E. VII. 259.
[78]) s. a. diese Zeitschr. VII. 261.
[79]) Zts. f. E. VII. 420.
[80]) Zts. f. E. VII. 448.
[81]) Zts. f. E. VII. 453.
[82]) Zts. f. E. VII. 303.
[83]) Zts. f. E. VII. 359.
[84]) Zts. f. E. VII. 464.
[85]) Diese Zeitschr. VIII. 70.
[86]) Diese Zeitschr. VIII. 188.

einer Strom- und Spannungsspule oder auf der Vereinigung eines Strom- und Spannungsmessers beruht, wodurch gleichzeitig vermieden wird, dass bei momentaner Ueberlastung der Batterie Ausschaltung erfolgt.

Von Interesse ist noch die Stromverteilungsanlage für das kaiserlich technologische Institut zu Tomsk in Sibirien, ausgeführt von W. Schuen[87]) und die Einrichtung des elektrochemischen Laboratoriums an der Universität von Pennsylvania[88]).

Metallurgie und Galvanotechnik.

Auf elektrometallurgischem Gebiet ist wenig wertvolles bekannt geworden. Es sei gleich einleitend auf einen sehr interessanten Vortrag aufmerksam gemacht, den J. W. Swan bei dem General Meeting in dem Chemical Lecture Theatre der Universität Glasgow gehalten hat[89]), in welchem er zuerst die Elektrometallurgie der Metalle, Kupfer, Zink, Silber, Gold, Nickel, Aluminium, Magnesium, Natrium, ferner die elektrolytische Alkaliindustrie, Ozondarstellung, Salpetersäuregewinnung und die pyroelektrochemischen technischen Prozesse vom industriellen Standpunkte bespricht. — Die Kupferraffination in Anaconda ist in Electrical World and Engineer 37, 186 beschrieben. Das Anodenmaterial ist ziemlich reines Kupfer (99—99,6 %), es wird zu Platten gegossen, welche die Anoden grosser elektrolytischer Bäder bilden und pro frisch beschickte Zelle ein Gesamtgewicht von 4000 kg haben. Vorhanden sind 1400 Zellen, welche ein Strom von 4000 Amp. durchfliesst, wobei die Stromdichte 130 Amp. pro qm beträgt. Die Spannung jeder einzelnen Zelle ist 0,015—0,05 Volt. — G. Codora beschreibt[90]) die verschiedenen Prozesse der elektrolytischen Kupfergewinnung aus Erzen.

Von elektrometallurgischen Verfahren, welche auf der Elektrolyse in wässerigen Lösungen oder im Schmelzflusse beruhen, ist folgendes erwähnenswert: Das Verfahren der elektrolytischen Raffination von Rohnickelschmelzen von Le Verrier (D. R. P. 112 890)[91]) benützt als Elektrolyten ein Bad aus Nickelammoniumchlorid und Natriumchlorid, dem zeitweilig ein Alkalihypochlorit zugesetzt wird, um das in den Rohnickelanoden vorhandene und in Lösung gehende Eisen als Hydroxyd zu fällen. — M. Kugel (D. R. P. 117 054)[92]) setzt, um zähes, walzfähiges Nickel in beliebiger Dicke elektrolytisch abzuscheiden, dem Bade eine starke Mineralsäure zu und elektrolysiert bei 30°. — Ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Metalllegierungen aus einem Schwermetall und einem Alkali- bezw. Erdalkalimetall, welches die Verschiedenheit des spez. Gewichts der Metalllegierungen benützt, ist Ch. E. Acker (D. R. P. 110 548)[93]) patentiert worden. — Von grösstem Interesse ist das Verfahren von Ashcroft und Swinburne zur Verarbeitung sulfidischer Erze, welches der erstere in einem Vortrag vor dem Institute of Mining and Metallurgy geschildert hat. Dasselbe besteht darin, dass man den Schwefel des Erzes mit Chlorgas bei höherer Temperatur entfernt, aus den geschmolzenen Chloriden die edlen Metalle, Gold und Silber, durch Blei oder fraktionierte Elektrolyse abscheidet, denn die Gangart und das Eisen aus der Schmelze eliminiert, um endlich das zurückbleibende reine Zinkchlorid in geschmolzenem Zustand zu elektrolysieren. Dabei erhält man Zink und Chlor, welch letzteres wieder auf neues Erz zur Einwirkung gelangt. — Ueber das System Stassano, der Gewinnung von Eisen und Stahl im elektrischen Ofen, welches in Italien im Thal von Camonica ausgeführt werden soll, verbreitet sich J. B. C. Kershaw[94]). Dasselbe soll sich besonders in Ländern, welche grosse Wasserkräfte, dafür aber wenig Kohlen besitzen, als vorteilhaft erweisen. — Metallisches Molybdän haben Rogers und Mitchell[95]) durch Elektrolyse eines Molybdänoxyds Mo_3O_8 erhalten.

Weitere Schmelzverfahren siehe im Kapitel Pyroelektrochemie.

Auf galvanotechnischem Gebiete ist wenig neues geleistet worden.

A. Fischer[96]) erhält ein zur Glanzverkupferung von Zink- und Eisenblechen dienendes cyankalisches Kupferbad durch Ersatz der von Pfanhauser angegebenen Salze Mononatriumsulfit und Soda durch Dinatriumsulfit, welchem noch kleine Mengen von Mononatriumsulfit beigefügt werden, um im Bade Gelegenheit zur Entstehung kleiner Mengen von Blausäure zu geben, welche die Bildung eines glänzenden Niederschlages befördert. — W. Pfanhauser[97]) ist es ge-

[87]) Zts. f. E. VII. 1017.
[88]) Diese Zeitschr. VIII. 193.
[89]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 20. 663.
[90]) Elettricità. 20. 20
[91]) Diese Zeitschr. VIII. 45.
[92]) Diese Zeitschr. VIII. 189.
[93]) Diese Zeitschr. VII. 208.
[94]) Electr. Rev. Diese Zeitschr. VIII. 16.
[95]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 22. 350.
[96]) Diese Zeitschr. VIII. 192.
[97]) Metallarb. 1900. 25. 310. Diese Zeitschr. VII. 229.

lungen, ein Verfahren zu finden, um besonders Nickel in starken Schichten und in relativ kurzer Zeit niederzuschlagen, doch hat er es unterlassen, darüber näheres verlauten zu lassen. — Bekanntlich halten galvanische Metallüberzüge auf Aluminium nur schlecht, wenn das Metall nicht einer besonderen Vorbereitung unterworfen wird. M. B. Ryan (D. R. P. 116 319)[98]) behandelt zu diesem Zweck das Aluminium vor dem Amalgamieren mit Phosphorsäure, wodurch die merkwürdige fettige Oberfläche des Aluminiums verschwindet, und das Festhalten von galvanischen Niederschlägen erreicht wird.

Die gewöhnliche Vorbereitung von Metallen zur Aufnahme galvanischer Ueberzüge besteht in der Entfernung von Fett- und Oxydschichten, welche ein festes Anhaften sonst unmöglich machen. Neben mechanischen und rein chemischen Methoden benutzt man hierzu neuerdings auch elektrolytische Verfahren. Eine grössere Anzahl solcher, so das von Cowper Coles und der Vereinigten Elektrizitäts-Aktiengesellschaft Wien, sind in einer Abhandlung im Elektrotechnischen Anzeiger 22, 108[99]) besprochen. Das letztere Verfahren benutzt, wie die Patentschrift (D. R. P. 112 341)[100]) angiebt, als Elektrolyt eine Salzlösung, deren Anion das als Anode zu reinigende Metall angreifen kann, während an der Kathode ein lösliches Hydroxyd entsteht. Letzteres fällt das in Lösung gegangene Metall als Oxydhydrat aus, wodurch der Elektrolyt immer wieder von neuem regeneriert wird.

Bei dem Verfahren der Columbus Elektrizitätsgesellschaft (D. R. P. 112 186)[101]) zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten oder Blechen sind die Elektroden horizontal angeordnet, so zwar, dass die Kathoden durch die als Elektromagnete ausgebildeten Kontakte über den Anoden schwebend gehalten werden. In dieser Aufhängung werden die Bleche durch das Bad hindurch bewegt. Bei der Ausführung des Verfahrens hat es sich gezeigt, dass sich die Platten wegen der vorhandenen Beulen nur an wenigen Punkten ihrer Oberfläche an die tragenden und die Stromleitung vermittelnden Kontakte anlegen und dass sich an den letzteren gleichfalls Metall niederschlägt, das nur schwer mehr entfernt werden kann. Die Patentinhaber suchen dies nach dem D. R. P. 113 870 dadurch zu verbessern, dass sie die Elektromagnete nur zum Halten verwenden, während der Strom durch besondere federnde Kontakte zugeführt wird.

Die Vorzüge der elektrolytischen Verzinkung, wie sie die Aktiengesellschaft Langscheder Walzwerke und Verzinkereien in Langschede an der Ruhr ausführt, werden in dieser Zeitschrift, VIII, 17 geschildert.

Ueber die Stromregulierung in galvanischen Bädern verbreitet sich W. Pfanhauser[102]). Er weist darauf hin, wie man anstatt der Beobachtung einer bestimmten Niederschlagsstromstärke auch die Spannung am Bade regulieren kann, wobei allerdings auf die besonderen Eigentümlichkeiten mancher Objekte, dann aber auch auf Entfernung und Verhältnis der Oberflächen der Elektroden entsprechend Rücksicht genommen werden muss.

Als hierher gehörig sei nooh das Verfahren von Josef Rieder (D.R.P. 113453)[103]), die elektrochemische Metallfärbung betreffend, erwähnt. Bei demselben wird durch die Anwendung eines gelatinösen Elektrolyten der Einwirkung der anodisch entstehenden Gase auf das zu farbende Metall gesteigert, indem diese elektrolytischen Produkte nicht entweichen können, sondern an dem Metallstück verbleiben. — Interessant ist noch die galvanische Herstellung von Schleifwerkzeugen, wie sie J. Rieder[104]) beschreibt. Zu diesem Zwecke wird Schmirgel oder Carborundumsand mit einer Lösung von Wachs in Benzin angefeuchtet und nach dem Trocknen mit Graphitpulver geschüttelt. Dadurch wird die Oberfläche der einzelnen Sandkörnchen leitend, so dass dieselbe, auf eine leitende Unterlage gebracht, sich galvanisch mit Kupfer überziehen lässt. Dieses verkittet die Körner aufs innigste, und durch Abschleifen lassen sich Werkzeuge von allen Formen darstellen, die eine gute Schleifwirkung mit nur geringer Abnutzung verbinden.

Pyroelektrochemie.

Die wirtschaftliche Depression, die sich überall geltend macht, ist im Gebiete der elektrothermischen Industrie recht fühlbar geworden. Das Interesse für das Calciumcarbid beginnt allmählich zu erlahmen, man sucht neuerdings andere Produkte an seiner Stelle zu gewinnen, um die vorhandenen Anlagen auszunutzen. Eine Anregung dieser Art bringt ein Bericht in dieser Zeitschrift, VIII.

[98]) Diese Zeitschr. VIII. 139.
[99]) Diese Zeitschr. VII. 273.
[100]) Diese Zeitschr. VIII. 19.
[101]) Diese Zeitschr. VIII. 19.
[102]) Die Elektrizität, 22. 518. Diese Zeitschr. VIII. 43.
[103]) Diese Zeitschr. VIII. 46.
[104]) Zts. f. E. VII. 765.

102. Von neueren Konstruktionen elektrischer Oefen ist wenig zu berichten. Im elektrischen Ofen von Ch. Keller[105]) sind die Elektroden auf wagenartigem Unterbau befestigt und können zum Zwecke der Regulierung und Herausnahme des Schmelzguts seitlich verschoben werden. Ein elektrischer Ofen der Aktiengesellschaft für Trebertrocknung arbeitet in der Weise, dass das zu schmelzende Material, bevor es in die Zone des Lichtbogens kommt, durch Widerstandserhitzung entsprechend vorgewärmt wird.

Um eine möglichst grosse Wärmewirkung zu erzielen, verwendet G. Brandt (D. R. P. 110614)[106]) ein langes, eventuell durchlöchertes Kohlenband. Einen elektrischen Ofen für den Laboratoriumsgebrauch beschreiben S. A. Tucker und H. R. Mordy[107]).

Ueber die Darstellung des Phosphors nach dem Verfahren von F. J. Machalske handelt ein gut illustrierter Artikel in dieser Zeitschrift VIII, 59[108]). Der Prozess geht kontinuierlich vor sich, als Ausgangsmaterial dienen die gewöhnlichen natürlichen Phosphate, dieselben werden mit Kohle in grossen Oefen bei 2000 Amp. verschmolzen. Die nebenbei entstehende Schlacke läuft fortwährend aus dem Ofen ab. Bei seinen Versuchen der Phosphordarstellung will Machalske eine neue Metallverbindung vom Aussehen des Silbers erhalten haben, deren Eigenschaften sehr merkwürdig sind. So soll dieser Körper äusserst beständig sein, bei gewöhnlicher Temperatur einen guten Leiter für Elektrizität bilden, über 100° aber eigentümlicherweise den Strom nicht mehr leiten. — Zur Darstellung von Silicium durch elektrische Erhitzung eines Gemisches von Kieselsäure und Kohle setzt B. Scheid (D. R. P. 112800) noch ein basisches, neutrales oder saures Alkali- oder Erdalkalisilikat zu, um zu verhindern, dass der bei der Reaktion entstehende Siliciumdampf entweicht. Die Ausbeute steigt dadurch leicht auf das Vierfache.

C. P. Townsend hat eine Abhandlung über die Bildung von Graphit und Kohle unter dem Einfluss der elektrischen Erhitzung veröffentlicht[109]). Die Zeitschrift für Calciumcarbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung (5, 63) beschreibt die zur Fabrikation von Carborundum an den Niagarafällen bestehenden Anlagen. — Die Bedeutung des Ferrosiliciums in der Eisentechnik, die verschiedenen Eisensilicide und deren Darstellung, sowie die Gewinnung von Ferrosilicium im elektrischen Ofen aus kieselhaltigen Eisenerzen und Eisenschlacken unter Berücksichtigung der technischen Verhältnisse schildert sehr eingehend Gustave Gin[110]).

Für die Verwertung des Calciumcarbids als Reduktionsmittel wichtig sind die Versuche von Fr. v. Kügelgen[111]). Eine weitere Verwendung von Calciumcarbid hat Geelmuyden[112]) in der Benutzung desselben zur Reduktion von Pyriten, Antimonerzen und Sulfiden gefunden. So wird Kupfersulfid bei 1500° in Kupfer und Schwefelcalcium, Kupferkies in kohlehaltiges Eisen, Kupfer und Schwefelcalcium verwandelt. Bei Metallen, die hierbei flüchtig sind, wie Zink, müssen natürlich zur Kondensation der entweichenden Dämpfe Vorlagen verwendet werden.

Um aus arsenhaltigen Erzen, welche Edelmetalle enthalten, das Arsen zu entfernen, erhitzt G. M. Weitmann[113]) dieselben in einem besonderen, mit Kondensationsvorrichtungen versehenen Ofen durch einen Wechselstrom zwischen Eisenelektroden und in einer Stickstoffatmosphäre. Das Arsen entweicht, und es bleibt Schwefeleisen mit den Edelmetallen zurück. Der Stickstoff, der für diesen Prozess nötig ist, wird durch Verbrennen von Arsen in einem Luftstrome erhalten.

Die Versuche, der Hitze des elektrischen Lichtbogens zur Herstellung von Glas zu verwenden, mehren sich und haben schon praktische Gestalt angenommen. Bermbach beschreibt in dieser Zeitschrift VIII, 121 in sehr eingehender Weise das Verfahren, das eine Kölner Gesellschaft Becker & Co. ausnutzt. Darnach wird der Glassatz unter einer Anzahl von Lichtbögen vorbeigeführt, die denselben sofort zum Schmelzen bringen. Das geschmolzene Glas fliesst hierauf in Häfen, wo es zur Läuterung einige Zeit verbleibt, um dann sofort verarbeitet zu werden. Der Aufwand an Kohle beträgt 1,5 kg für 1 kg Glas, so dass auch bei Benutzung einer Dampfmaschine als Motor das elektrische Verfahren ebenso billig arbeitet, wie das Hafenofensystem. Weitere Verfahren zur Glasbereitung unter Benutzung der elektrischen Erhitzung sind von Lühne (Engl. Pat. 24148 [1899]) und von Völker

[105]) Diese Zeitschr. VIII. 156.
[106]) Diese Zeitschr. VIII. 208.
[107]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 23. 473.
[108]) El. World and Engineer. 37. 360.
[109]) El. World and Engineer. 37. 546.

[110]) Diese Zeitschr. VIII. 148.
[111]) Zts. f. E. VII. 541, 557, 573.
[112]) El. World. 87. 925.
[113]) s. C. Hering, El. World and Engineer. 37. 670.

(Engl. Pat. 12 672 von 1900) ausgearbeitet worden.

Auch einige neue Körper sind durch elektrische Erhitzung wieder erhalten worden. E. Dufau[114]) hat durch Zusammenschmelzen von Thonerde mit Calciumoxyd im elektrischen Ofen ein Calciumaluminat von der Formel $CaAl_2O_4$ erhalten, welches durchscheinende Nadeln darstellt. Durch Aenderung der Mischungsverhältnisse gelang es nicht, andere Aluminate zu gewinnen. Samariumcarbid erhielt Moissan[115]) aus Samariumoxyd und Zuckerkohle im elektrischen Ofen. Ebenso gelang ihm die Darstellung von Neodym- und Praseodymcarbid[116]), welche, wie das Cercarbid, auf 1 Atom Metall 2 Atome Kohlenstoff enthalten. Moissan hat nun auch das reine Niob aus dem Niobit dargestellt[117]). Dieses Erz wurde zuerst mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen geschmolzen, wodurch sich Mangan, der grösste Teil des Eisens und Siliciums verflüchtigten. Die Schmelze, welche Niob und Tantal enthält, wurde hierauf mit Flusssäure und etwas Salpetersäure gelöst und mit saurem Kaliumfluorid daraus das Tantal entfernt. Das in der Lösung verbleibende Fluoroxyniobat wurde von Eisen befreit und durch Glühen in Niobsäure verwandelt. Diese diente zur Herstellung des reinen Niobs, welche durch Schmelzen mit Zuckerkohle im Verhältnis 82 : 18 im elektrischen Ofen vorgenommen wurde. Seine chemischen Eigenschaften sind dem Bor und Silicium analog. — Durch elektrische Erhitzung von Gemengen von Zuckerkohle mit Wolfram- oder Molybdänoxyden und anderen Oxyden erhielt C. L. Sargent[118]) neben einigen anderen Legierungen die folgenden: Wolframchrom (97,64 % Wo, 2,87 % Cr), Wolframcobalt (51,86 % Wo, 48,26 % Co, sehr magnetisch), Wolframnickel (50,22 % Wo, 49,88 % Ni), Molybdänwismut (91,61 % Mo, 6,5 % Bi, 2,8 % C), Molybdänmangan verschiedener Zusammensetzung, Molybdänchrom, Molybdännickel etc., welche immer etwas Kohlenstoff nebenbei enthalten. — Ein Kobaltsilicid CoSi hat P. Lebeau[119]) im elektrischen Ofen dargestellt.

[114]) Compt. rend. 131. 541.
[115]) Compt. rend. 131. 924.
[116]) Compt. rend. 131. 595.
[117]) Comdt. reod. 133. 20.
[118]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 22. 784.
[119]) Compt. rend. 132. 556.

(Schluss folgt.)

REFERATE.

Der Gasakkumulator Commelin et Viau. (La Lomotion automobile, VII. Jahrg. No. 47.) Derselbe kann als ein elektrolytischer

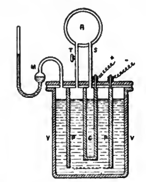
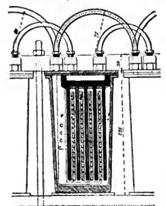


Fig. 127.
Schnitt durch den Akkumulator Commelin u. Viau.

Apparat ohne lösliche Anode angesehen werden, in welchem man zur Erzeugung des sekundären Stromes den Unterschied des Potentials nutzbar macht, der durch die chemischen


Fig. 128. Akkumulator System Commelin u. Viau für industrielle Zwecke.

Molekularwirkungen entsteht. Während der Ladung des Elements erhält man an der negativen Elektrode oder Kathode, die den positiven Pol des Akkumulators bildet, einen metallischen Niederschlag, während an der positiven Elektrode oder der Anode Sauerstoff frei wird, der in einem geeigneten Rezipienten aufgefangen wird.

Die Anode besteht aus einem hohlen Kohlencylinder C (Fig. 127), der mit dem Rezipienten R mittels des Rohres S in Verbindung steht.

Die Kathode besteht aus einem Blei-Antimonzylinder P, der die Anode umgiebt.

Das Gefäss V, das den Elektrolyten, Kadmiumsulfat, enthält, ist hermetisch verschlossen und steht durch das Rohr T mit dem Rezipienten R in Verbindung.

Nach Angabe der Erfinder, Commelin & Viau, entstehen folgende Reaktionen:

Wenn man das Element ladet, wird an der Kathode P Kadmium niedergeschlagen, während

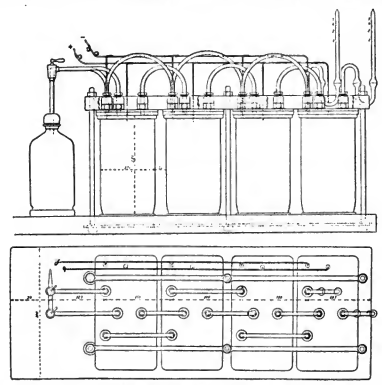


Fig. 129 und 130. Ansicht und Aufriss einer Batterie von Elementen, System Commelin u. Viau.

der Sauerstoff, der an der Anode C frei wird, sich im oberen Teil des Gefässes V ansammelt, von wo er durch das Rohr T nach dem Rezipienten R gelangt und durch das andere Rohr S sich im Innern der Anode verbreitet.

Wenn der durch das Manometer angezeigte Druck 1 kg beträgt, ist der Apparat geladen; auf eine weitere Zunahme des Druckes zu warten ist unnütz.

Beim Entladen schliesst man den Hahn T und verbindet die beiden Pole durch einen geeigneten Widerstand. Der Kadmiumniederschlag löst sich alsdann auf und geht in Sulfat über; der durch diese Reaktion frei gewordene Wasserstoff gelangt über den porösen Zylinder C, wo er auf den freien Sauerstoff trifft, mit welchem er sich zu Wasser vereinigt. Diese Reaktion dauert so lange, bis der Niederschlag vollkommen gelöst ist.

Die elektromotorische Kraft des Elements beträgt 1,5 Volt. Der Stromverbrauch kann 0,30 Ampère pro Quadratdecimeter Kathodenoberfläche erreichen.

Bei dem für industrielle Zwecke konstruierten Element (Fig. 128) wird die Anode durch eine Reihe von kleinen Kohlenröhren ersetzt, die sämtlich mit ein und derselben Kammer in Verbindung stehen. Die äusseren Gefässe sind

gleichfalls unter sich verbunden derart, dass für eine Batterie nur ein Gasrezipient erforderlich ist.

Die Kathode besteht aus kleinen Celluloid-Gefässen, die über einander angeordnet sind und an deren Böden sich eine Bleiplatte von derselben Länge wie das Gefäss befindet und deren Enden durch Lötung mit dem negativen Leitungsdraht verbunden sind. Das Kadmium wird hier auf den Bleiplatten niedergeschlagen.

Die Fig. 129 u. 130 zeigen den Aufriss und den Schnitt einer Batterie von Elementen.

R.

Elektrolytische Herstellung von Metallpapier. (Electrical World and Engineer. No. 25. S. 1074.)

Es ist jetzt ungefähr 35 Jahr her, seit sich zwischen englischen Fabrikanten ein scharfer Wettstreit über die Herstellung eines möglichst grossen und dünnen Eisenblechs erhob, der seinen Höhepunkt erreichte, als die Hope Co. ein Blech herstellte, dass bei einer Flächengrösse von 1425 qcm nur 11,529 g wog, also ca. 8 mgr. auf 1 qcm, und etwa den vierten Teil so dünn war als das feinste Seidenpapier. Wie »Electrical World and Engineer« erinnert, erfand bald darauf (1873) Wood eine elektrolytische Methode für die Herstellung von Folien durch Niederschlag eines Metalls auf einer Grundfläche, von der es sich abziehen lässt. Hierdurch konnten natürlich weit dünnere Plättchen als durch Hämmern oder Walzen geliefert werden, und es ist inzwischen sogar gelungen, Goldplättchen von weniger als 0,00015 mm Dicke zu erzeugen. Zu diesem Zwecke wurde durch Walzen ein Kupferplättchen von $^1/_{100}$ mm Dicke hergestellt und darauf, nachdem es sorgfältig gereinigt und poliert war, ein dünner Goldfilm galvanisch niedergeschlagen. Indem man das Plättchen, mit der Kupferseite nach unten, einige Tage auf verdünnter Salpetersäure schwimmen liess, wurde das Kupfer gelösst, so dass der Goldfilm übrigblieb, der alsdann auf Glas aufgetragen und getrocknet wurde.

Derartige Films bieten freilich nur ein wissenschaftliches Interesse. Aber stärkere galvanische Niederschläge finden neuerdings namentlich als Folie für Papier mannigfache Verwendung. Von grosser Bedeutung ist in dieser Hinsicht ein Verfahren, welches kürzlich von Carl Endruweit in Berlin zur Herstellung von Metallpapier angegeben worden ist.

Ein endloses Metallband bewegt sich über eine rotierende Polierwalze weg und geht dann über einen Behälter mit einer verdünnten Lösung von Kaliumtrisulfid, womit die polierte Fläche des Bandes mittels einer cylindrischen Bürste befeuchtet wird. Dadurch bildet sich auf der Oberfläche des Bandes eine Sulfidschicht, welche, obgleich für das Auge nicht wahrnehmbar, doch genügt, um ein zu festes Anhaften des späterhin darauf niedergeschlagenen Metalls zu verhindern. Nachdem es abgewischt und gespült ist, taucht das Band zunächst in ein Bad, wo es, über der Sulfidschicht, einen feinen Nickelüberzug erhält, und dann in ein zweites Bad, in welchem dieses durch einen stärkeren Niederschlag von Kupfer verstärkt wird. Nachdem der Kupfer-Ueberzug gebürstet und gespült ist, wird darauf eine gleichmässige Leimschicht aufgebracht und über dieser von einer Rolle ein Papierstreifen. Band, Niederschlag und Papier gehen dann zusammen durch Gummipresswalzen und eine Trockenkammer. Durch diesen Prozess haftet der galvanische Niederschlag weit fester auf dem Papier als auf dem Metallbande, so dass das fertige Metallpapier leicht abgezogen und aufgewickelt werden kann, während das Metallband wieder zu der Polierrolle geführt wird, um denselben Prozess durchzumachen.

Ein poliertes Kathodenband liefert z. B. auch ein Papier mit einem glänzenden Nickelüberzug und durch Hinzufügung von Mercaptanen oder anderen Schwefelverbindungen zum Leim haftet er so fest, dass das Fabrikat vorzüglich brauchbar ist.

R.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. — Friedrich Darmstädter in Darmstadt. — D. R. P. 117 949.

Das Verfahren zur Oxydation saurer Chromsalzlösungen im elektrolytischen Bade mit Diaphragma besteht darin, dass die Stromdichte in der Weise geregelt wird, dass der Gehalt der Kathodenräume an Chromsalz oder an freier Säure oder an beiden während des Umlaufs der Elektrolyse keine wesentliche Aenderung erleidet. Dies geschieht entweder in der Weise, dass die Zufuhr von frischer und die Abfuhr von oxydierter Lauge derart geregelt wird, dass sich in den Anodenräumen stets eine Lauge befindet, die schon zum grossen Teile oxydiert ist, so dass sie verhältnismässig viel freie Schwefelsäure und verhältnismässig wenig unoxydiertes Chromsalz enthält, oder in der Weise, dass man beim Passierenlassen der zu oxydierenden Lauge durch mehrere Bäder nach einander zur Erreichung des gewünschten Zweckes verschieden grosse Stromdichten — bezogen auf die Diaphragmenfläche — in den einzelnen Bädern anwendet.

Elektrolytischer Zersetzungsapparat. — The Commercial Development Corporation Limited in Liverpool. — D. R. P. 117971.

Der elektrolytische Zersetzungsapparat mit rotierendem Innenbehälter ist dadurch gekennzeichnet, dass der in die Quecksilberkathode *k* eintauchende Innenbehälter *c* durch eine poröse Scheidewand *e* in zwei über einander liegende Räume geteilt ist. Unter der Mitte des oberen, zur Aufnahme einer auflösbaren Anode (Kupferanode *j*) dienenden Raumes ist ein hiermit in Verbindung stehendes Aufnahmegefäss *f* für die ausgeschiedenen Unreinigkeiten in dem Aussenbehälter angeordnet, an welches Gefäss die Scheidewand in geneigter Lage sich anschliesst.

(Abbildung hierzu siehe umstehend.)

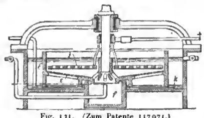


Fig. 131. (Zum Patente 117971.)

Verfahren zur Behandlung alkoholischer Getränke mit Manganaten und dem elektrischen Strom. — J. H. Lavollay und G. E. Bourgoin in Paris. — D. R. P. 118048.

Zum Zwecke der Verbesserung des Geschmacks und zur Haltbarmachung (Pasteurisierung) alkoholischer Getränke (Wein, Obstwein, Bier u. dgl.) werden diese Getränke vor oder nach dem Abziehen mit Erdalkalimanganaten oder überhaupt unlöslichen Manganaten unter gleichzeitiger Einwirkung des elektrischen Stromes behandelt.

Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. — Charles Ernest Acker in Niagara Falls, Niagara Cty., New York, V. St. A. — D. R. P. 118049. (Zusatz zum Patente 117358.)

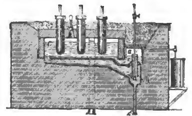


Fig. 132.

Die Einrichtung zur Durchführung des durch Patent 117358 geschützten Verfahrens zur Gewinnung von Aetzalkali aus Alkalimetalllegierungen mit Dampf ist dadurch gekennzeichnet, dass der in ein beiderseitig mit dem elektrolytischen Ofen *c* kommunizierendes Kanalsystem einzublasende, die Zirkulation herbeiführende Dampf durch ein aufrecht stehendes Rohr *b* zugeführt wird. Dieses Rohr steht mit seinem unteren Ende durch einen Kanal mit dem einen Ende des elektrolytischen Ofens *c* in Verbindung, und sein oberes Ende mündet in einen mit dem anderen Ende des elektrolytischen Ofens kommunizierenden Behälter *a*.

Eine Ausführungsform der angegebenen Einrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Mündung des aufrecht stehenden Rohres *b*, durch welches die Alkalimetalllegierung von dem in dasselbe eingeblasenen Dampf hindurchgetrieben wird, höher liegt als das Niveau der Legierung in dem elektrolytischen Ofen *c*. Durch den hierdurch bei der Hindurchführung durch das aufrecht stehende Rohr *b* erzeugten Niveauunterschied wird eine Rückführung der alkalimetallarmen Legierung in den elektrolytischen Ofen *c* bewirkt.

Eine weitere Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass der Behälter *a*, in welchen das aufrecht stehende Rohr *b* mit seinem oberen Ende mündet, unmittelbar neben dem elektrolytischen Ofen *c* angeordnet ist, so dass die leichtmetallarme Legierung mit der ihr durch den Oxydationsprozess in der aufrecht stehenden Röhre *f* erteilten gesteigerten Temperatur unmittelbar in den Ofen *c* übergeführt werden kann. Auf diese Weise wird die Verbindungswärme zur Erhaltung der Wärmeenergie des Verfahrens nutzbar gemacht.

Verfahren zum Markieren, Beschreiben, Bedrucken u. dgl. von Papier, Geweben oder ähnlichen Stoffen auf elektrolytischem Wege. — William Friese-Greene in London. — D. R. P. 118205.

Diejenigen Oxyderivate des Benzols, die als photographische Entwickler dienen, werden dem zu bedruckenden Stoff inkorporiert und der Elektrolyse ausgesetzt. Ist die Druckplatte mit dem negativen Pol verbunden, so liefern Hydrochinon, Methyl-p-amidokresol (Metol) und Diamidophenol (Amidol) braune, p-Oxyphenylglycin (Glycin) blaue Druckbilder. Die Färbung erfolgt augenblicklich.

Elektrolytischer Stromunterbrecher. — W. A. Hirschmann in Berlin. — D. R. P. 118663.

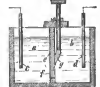


Fig. 133.

In den Abteilungen *a* und *b* eines den Elektrolyt aufnehmenden Doppelgefässes sind getrennt von einander Elektroden *c* und *d* angeordnet unter Belassung der schmalen leitenden Verbindung in der Trennungswand *e*. Hierbei wird der Stromübergang zwischen den Elektroden durch eine die trennende Zwischenwand *e* unterhalb des Flüssigkeitsspiegels durchsetzende Brücke *f* aus Metall, Kohle oder anderen festen Leitern vermittelt, zum Zweck, zwei verschiedene Flüssigkeiten in beiden Abteilungen verwenden zu können. Um den Widerstand des Unterbrechers und die Anzahl der Unterbrechungen ändern zu können, kann die eine Oberfläche der stromleitenden Brücke *f* durch ein verstellbares Isolierstück *g* mehr oder weniger überdeckt werden.

Elektrischer Sammler. — Victor Cheval und Josef Lindeman in Brüssel. — D. R. P. 118670.

In dem Batteriegefäss *r* steht die von den Wänden *abcd* umschlossene negative Polelektrode. Der Raum

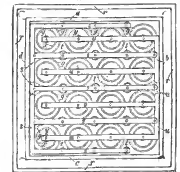


Fig. 134.

zwischen diesen Wänden und den aus nicht leitendem Stoff hergestellten Hohlcylindern *g* ist mit der wirksamen Masse der negativen Polelektrode ausgefüllt. In den Hohlcylindern *g* stehen kleinere Hohlcylinder *x*, welche ebenfalls aus nicht leitendem Stoff hergestellt sind. Die Hohlcylinder *x* umschliessen die wirksame Masse der positiven Polelektroden. Zur Stromzuleitung und Stromableitung dienen Metallstäbe *y* und *t*, welche mit den Leitungsschienen *u* und *s* verbunden sind.

Verfahren, beim Betriebe die Kapazität von elektrischen Blei-Sammelbatterien erheblich zu steigern. — C. Heim in Hannover — D. R. P. 118 666.

Die Kapazität der Blei-Sammelbatterien wird dadurch erhöht, dass die Batteriezellen durch Heizvorrichtungen beliebiger Art während der Ladung und Entladung oder während einer von beiden künstlich erwärmt werden.

ALLGEMEINES.

Das Wasserstoffgas ein Isolator. Nach der allgemein herrschenden Anschauung gilt der reine Wasserstoff als ein Leiter der Elektrizität. Im »Philosophical Magazine« entwickelt jedoch der Physiker, Trowbridge, eine Anzahl von Gründen, die ihn zu dem Schlusse führen, dass der Wasserstoff thatsächlich ein Isolator sei. Dem genannten Autor zufolge vermag eine elektrische Entladung eine Schicht von reinem Wasserstoff nicht zu passieren, und dasselbe sei auch bei jedem anderen Gase der Fall. Schumann hat ausserdem gezeigt, dass das reine Wasserstoffgas unter normalem atmosphärischen Druck die ultravioletten Strahlen ebenso leicht durchlässt, wie ein so vollkommen als möglich luftleer gemachter Raum. Nach der Theorie von Maxwell müsste also auch aus diesem Grunde der Wasserstoff als ein Isolator angesehen werden. Dewar hat übrigens ebenfalls nachgewiesen, dass der flüssig gemachte Wasserstoff ein Isolator sei. (El. Anz.)

Entdeckung eines neuen galvanotechnischen Verfahrens. Im Hörsaale des galvanotechnischen Instituts zu Wien fand eine Versammlung des Vereins österreichischer Chemiker statt, welcher als Gast auch der Sektionschef und Direktor des Technologischen Gewerbemuseums, Professor Wilhelm Exner, anwohnte. Nach der unter der Führung des Dozenten Dr. H. Paweck vorgenommenen Besichtigung der galvanotechnischen Lehranstalt des Gewerbeförderungsdienstes des Handelsministeriums erklärte Dr. Paweck, dass die Erfahrungen gelehrt hätten, die Galvanotechnik sei so, wie sie heute von den kleinen Geschäftsleuten betrieben werde, nicht mehr lebensfähig, und der Zweck der neuen galvanotechnischen Lehranstalt müsse eben der sein, die Gewerbsleute durch die Beibringung der theoretischen Kenntnisse in die Lage zu versetzen, ihre galvanischen Bäder den Errungenschaften der Elektrochemie gemäss einzurichten. Er habe ein Verfahren erfunden, bei dessen Anwendung sich die Verzinkung des Eisens um ca. 90pCt. billiger stellen würde, als dies nach den bisher üblichen Methoden der Fall gewesen sei. Vor den Augen des Auditoriums nahm nun der ebenfalls an der galvanotechnischen Lehranstalt wirkende Fachlehrer Ahele die Verzinkung eines gewöhnlichen Eisenstückes nach der neuen Methode vor.

Wir hoffen, demnächst über das Verfahren eingehend berichten zu können.

Ueber die Lage der elektrotechnischen Industrie entnehmen wir einer ausführlichen Abhandlung in der »Vossischen Zeitung« folgende besonders interessante Thatsachen:

»Für die junge elektrotechnische Industrie ist das verflossene Jahr ein besonders denkwürdiges dadurch, dass ihr scheinbar unaufhaltsamer Siegeslauf zum ersten Male unterbrochen und das fast blinde Vertrauen zu der Prosperität elektrischer Unternehmungen etwas erschüttert wurde. Verfehlt wäre es jedoch, daraus pessimistische Schlüsse zu ziehen; das Krisenjahr 1901 ist nicht als das Ende eines Aufschwunges zu betrachten, dem ein lang andauernder Niedergang folgen muss. Es ist vielmehr nur ein Ruhepunkt nach einer allzu überschäumenden Entwicklung, der zu ruhigem Nachdenken über den zurückgelegten Weg anleitet und von einer in dunklem Drange nicht immer des rechten Weges bewussten Jugendperiode zu einem kühler denkenden, aber um so kräftigeren und gesünderen Mannesalter hinüberführt.«

»Von den neuen Gebieten, welche sich die Elektrizität eroberte, schien es, als ob die Kraftübertragung, die zuletzt zur Entfaltung kam, einen vollwertigen Ersatz für das allmählich weniger ergiebige Feld des Zentralenbaues würde. Diese Hoffnung wurde auch nicht getäuscht. Die Anwendbarkeit des Elektromotors erschloss immer neue Gebiete; vom Antriebe der Arbeitsmaschinen in Fabriken ausgehend, gelangte man zur elektrischen Ausrüstung von Hebezeugen und zu der besonders aussichtsreichen Verwendung in Berg- und Hüttenwerken. Es kann nicht Aufgabe dieser Besprechung sein, die ganzen zahlreichen Einzelgebiete der Kraftübertragung aufzuzählen. Durch ihre Einführung wurden manche Industrien völlig verändert: die ungeahnten Vorteile des Elektromotors bewirkten es, dass immer neue Anfragen von allen Seiten kamen und immer neue Aufträge erteilt wurden.«

»Die Aussichten für die Zukunft sind im ganzen nicht schlecht zu nennen. Verfolgt man an der Hand der Statistik die Lage der Zentralen, so zeigt sich, dass nicht wenige bereits an die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit gelangt sind und in nicht zu ferner Zeit Erweiterungen brauchen werden. Amerika, das Land, in dem die Anwendung der Elektrizität am allerweitesten vorwärts geschritten, kann uns mit seinen hunderttausendpferdigen Zentralen, gegen welche die unserigen klein sind, als noch lange nicht erreichtes, aber erreichbares Beispiel dienen. Hierzu kommt noch ein Faktor, der bisher kaum eine Rolle spielte: die Notwendigkeit, für ältere Maschinen Ersatz zu schaffen.«

»Dagegen kann das Kraftübertragungsgebiet, das unter der schlechten Konjunktur am meisten gelitten, bei Besserung der allgemeinen Geschäftslage einem neuen kräftigen Aufschwunge entgegensehen. Besonders die Berg- und Hüttenwerke waren im letzten Jahre mit Bestellungen recht zurückhaltend und haben oft notwendige Anlagen für bessere Zeiten zurückgestellt. Aehnliches gilt auch für die Fabriken verschiedener Gattung, die, sobald sie erst selbst zu thun haben werden, auch der Elektrotechnik wieder viel Beschäftigung geben werden. Die Industrie der Kleinmaterialien, die für alle angeführten Gebiete benötigt werden, geht damit Hand in Hand und wird auch mit diesen an dem Auf-

schwunge teilnehmen. Vielleicht wird auch der Export, der schon in der vergangenen Periode manchen Firmen lohnenden Gewinn brachte, einen wichtigeren Faktor in der weiteren Entwicklung unserer Elektrotechnik spielen. Dass hierfür eine weitblickende Zollpolitik und langfristige Handelsverträge von grundlegender Wichtigkeit sind, haben fast alle grossen Firmen in ihren letzten Geschäftsberichten zum Ausdruck gebracht.«

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Rudolphi, Dr. Max, Privatdocent an der Grossherzoglichen Technischen Hochschule zu Darmstadt. **Einführung in das Physikalische Praktikum** mit 43 in dem Text gedruckten Figuren. Göttingen, Vandenhoek & Ruprecht 1901. Preis: geb. 3,20 M.

Das Werkchen behandelt die hauptsächlichsten Aufgaben, welche für den Studierenden nötig sind, damit derselbe ein Verständnis für die Ausführung physikalischer Arbeiten erlange. Von diesem Standpunkte aus hat der Verfasser ein Zuviel nach jeder Hinsicht vermieden, doch sind die gegebenen Beispiele so ausgewählt, dass sie zusammen ein gut abgeschlossenes Ganzes bilden, dessen Beherrschung dem Studierenden einen richtigen und genügenden Einblick in physikalische Arbeiten gewährt.

Rossing, Dr. Adalbert. Geschichte der Metalle. Vom Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses mit dem ersten Tornow-Preise gekrönte Zeitschrift. Berlin, 1901. Verlag von Bernhard Simion.

Es ist ein beklagenswerter Umstand, dass sich der Techniker um die Geschichte seiner Wissenschaft im allgemeinen viel zu wenig kümmert, und dass in weiten technischen Kreisen jegliches Interesse für dieselbe mangelt. Und doch bietet gerade die Entwickelung der einzelnen Zweige der Technik soviel des Anregenden im allgemeinen, und andererseits hat gerade die Beschäftigung und das Eingehen auf alte technische Methoden oft schon so manche neue Erfindung gezeitigt, dass es stets mit Freude zu begrüssen ist, wenn sich ein Autor findet, der das verhältnismässig selten gepflegte Gebiet der Geschichte der Technik in eingehender Weise behandelt. Der Verfasser des vorliegenden Werkes hat nun mit grösstem Fleisse und unter Zugrundelegung einer ausführlichen und mit grosser Sorgfalt bearbeiteten Litteratur einen in jeder Hinsicht hochinteressanten und völlig erschöpfenden Rückblick auf die Geschichte der Metalle, ihre Bearbeitung, Verwendung u. s. w. gegeben, der sich nicht nur auf die technische Seite der Materie erstreckt, sondern der auch die kommerzielle und national-ökonomische Seite in weitestem Umfang dadurch in den Kreis seiner Betrachtungen zieht, dass überall Produktions- und Preis-Statistiken, soweit solche zu beschaffen waren, wiedergegeben sind. Es ist somit in vorliegendem Buche ein Werk geschaffen, das sicherlich in der Bibliothek keines Technikers fehlen sollte.

Neumann, Bernhard, Dr. phil., Privatdocent an der grossherzogl. Technischen Hochschule zu Darmstadt. **Gasanalyse und Gasvolumetrie**, zum Gebrauch im chemisch-technischen Praktikum und zum Selbststudium für Chemiker, Berg- und Hüttenleute, Hygieniker und Bakteriologen. Mit 116 Abbildungen. Leipzig. Verlag von S. Hirzel 1901. Preis: 4 Mark.

Der Verfasser behandelt in vorliegendem Werke das Gesamtgebiet der Gas-Analyse und zwar in knapper, aber dennoch vollständig ausreichender und sogar für technische Zwecke hinreichend erschöpfender Form. Es ist insbesondere rühmend hervorzuheben, dass eine grosse Anzahl Abbildungen fast jedem Kapitel beigegeben sind, so dass das Verständnis der zur Gasanalyse benutzten Apparate dadurch in hervorragendem Masse erleichtert wird. Bei der Auswahl der Beispiele sind Gase aller Arten, sowohl solche, die den Chemiker, sowie solche, die den Hygieniker oder den Berg- und Hütten-Mann interessieren dürften, behandelt, und es empfiehlt sich deshalb das Buch als ein klarer und verlässlicher Führer für sämtliche oben erwähnten Kategorien von Technikern.

Jacobsen, Dr. Emil. Chemisch-technisches Repetitorium. Uebersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. 40. Jahrgang. 1901. Erstes Halbjahr, erste Hälfte. Mit in den Text gedruckten Illustrationen. Berlin, 1902. R. Gaertner's Verlagsbuchhandlung. Hermann Heyfelder, SW., Schönebergerstr. 26.

Debus, Heinrich. Erinnerungen an Robert Wilhelm Bunsen und seine wissenschaftlichen Leistungen, für Studierende der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie. Cassel 1901, Verlag von Th. G. Fischer & Co. Preis 2 Mk.

Ein auf dem Gebiete der Geschichte der Chemie bekannter Schriftsteller hat unser Zeitalter als dasjenige charakterisiert, in dem Viele Wenig leisten, und dieser Ausspruch gewinnt einigermassen Berechtigung, wenn wir unseren Blick zurückgleiten lassen in jene Zeiten, wo im Gegensatz zu heute Wenige Viel leisteten, und in denen uns wie Merksteine in der Geschichte der Chemie die Namen Berzelius, Wöhler und Bunsen entgegentreten. Jedes Werk, das uns diese Zeiten näher rückt, die wir von unserem heutigen Epigonen-Standpunkte uns betrachtet als die klassische Episode der Chemie bezeichnen können, muss uns daher ein willkommenes sein. Ein Werk, das den Lebensgang und die wissenschaftlichen Leistungen des Altmeisters Bunsen in interessanter Weise darstellt und in gerechter Weise würdigt, hat der Verfasser in seinem vorliegenden Buche geschaffen. Das mit einem Bildnis Bunsens im 32. Lebensjahre geschmückte Büchlein macht uns zunächst mit dem Lebenslaufe dieses grossen Forschers bekannt. Hieran schliesst sich ein Verzeichnis von Bunsens sämtlichen Abhandlungen in zweifacher Ausführung, sowohl chronologisch, wie nach dem Inhalt geordnet. Auch die von Bunsen so zahlreich in das chemische Laboratorium eingeführten und von ihm erfundenen Apparate haben ihre besondere Würdigung gefunden. Ein Rückblick und eine Darstellung der letzten Lebensjahre schliesst das ganze Werk ab, das wir allen unsereren Lesern aufs wärmste empfehlen möchten.

Schoop, M. U., Ingenieur für Elektrotechnik, Köln-Lindenthal. **Die industrielle Elektrolyse des Wassers und die Verwendungsgebiete von Wasserstoff und Sauerstoff.** Mit 22 Abbildungen. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. 1901. Preis 1 M. Sammlung elektrotechnischer Vorträge. 3. Band, 4. Heft.

GESCHÄFTLICHES.

Berliner Prüfungs- und Ueberwachungs-Anstalt für elektrische Anlagen. Wir haben bereits in Heft 9 Seite 213 auf diese Anstalt hingewiesen und sind heute in der Lage, unseren Lesern über die Ziele und Organisation derselben folgende weitere Mitteilungen zu machen. In vielen Fällen sind die mangelhafte Instandhaltung und Anordnung einer elektrischen Anlage sowie das falsche Anzeigen der Zählapparate die Ursache grosser Verluste für die Besitzer. Die Brandschäden, die nicht zu selten durch Kurzschluss entstehen, sind ausnahmslos auf Fehler in der Anlage zurückzuführen. Wenn auch die elektrische Beleuchtung als die feuersicherste künstliche Beleuchtung gilt, so tragen elektrische Anlagen für Beleuchtung oder Kraftübertragung bei unsachgemässer Ausführung, mangelhaftem Betrieb oder auch durch allmähliche Abnützung immer noch so grosse Feuers- und Lebensgefahren in sich, dass eine fachmännische Abnahme und regelmässige Revision unbedingt notwendig ist. Ueberdies können Mängel der Anlagen, welche eine unmittelbare Gefahr oder eine Betriebsstörung noch nicht hervorrufen, deren Leistungsfähigkeit beeinträchtigen und damit die Kosten für die gelieferte Elektrizität erhöhen. Nicht nur der Feuersicherheit wegen, sondern auch als Gewähr für die volle Ausnutzung des zu bezahlenden Stromes wird also jeder einsichtige Besitzer einer elektrischen Licht- und Kraftanlage regelmässige Revisionen vornehmen lassen, wie sie von einigen Vereinen, z. B. dem Thüringischen Revisionsverein elektrischer Anlagen, dem Elsässischen Verein von Dampfkesselbesitzern, dem Magdeburger Verein für Dampfkesselbetrieb, dem Bayerischen Verein zur Revision elektrischer Anlagen mit Erfolg schon seit Jahren nach Art der Kesselprüfungen ausgeführt werden.

Die Berliner Prüfungs- und Ueberwachungs-Anstalt hat den Hauptzweck, die Mitglieder durch eine regelmässige Prüfung und Ueberwachung ihrer Anlagen und durch Beratung in elektrotechnischen Fragen jeder Art zu unterstützen.

Elektrische Anlagen werden regelmässig untersucht, unter Zugrundelegung der Sicherheitsvorschriften des Verbandes deutscher Elektrotechniker, auf Feuersicherheit und ordnungsmässigen Zustand im Interesse eines dauernd guten, ungestörten Betriebes der Leitungen, Maschinen, Instrumente, Lampen, Motoren, Akkumulatoren und Isolation; vorhandene Isolationsfehler werden einzeln aufgesucht. Weiter gehende einmalige Untersuchungen werden auf besonderen Antrag ausgeführt.

Die Anstalt hat, da sie mit regelmässig wiederkehrenden Revisions-Gebühren rechnen kann, einen Tarif mit sehr niedrigen Sätzen angenommen. Sie stellt sich freiwillig unter behördliche Aufsicht, damit für neutrale und geordnete Geschäftsführung Gewähr gegeben sei.

Ihre Unparteilichkeit ist auch dadurch gesichert, dass die Uebernahme oder Lieferung von elektrischen Anlagen oder die Ausführung von Reparaturen ausgeschlossen ist.

Die Geschäftsordnung der Anstalt, die Prüfungs- und Ueberwachungs-Preistafel und alles Nähere sind erhältlich durch die Berliner Prüfungs- und Ueberwachungs-Anstalt für elektrische Anlagen, Berlin NW. 53, Calvinstr. 14.

Die Behrend-Akkumulatoren-Werke, G. m. b. H. zu Frankfurt a. M., haben ihre neue Preisliste herausgegeben, die eine reiche Auswahl von Typen stationärer, wie transportabler Akkumulatoren, sowie von Akkumulatoren für Traktionszwecke enthält. Dieselbe wird seitens der Firma Interessenten gerne zugesandt.

Die Firma **Alwin Hempel,** Elektrotechnische Fabrik, Dresden-N., macht auf ihre galvanische Verzinkung nach neuestem Verfahren aufmerksam.

Noch bis vor kurzem konnte man nicht daran denken, die so verbreitete Feuerverzinkung durch die galvanische Verzinkung zu ersetzen, so wünschenswert dies auch gewesen wäre, denn jedermann, der im Feuer verzinkt, kennt die grossen Nachteile dieser Methode sowohl in gesundheitlicher, als in pekuniärer Hinsicht. Ausserdem sind eine grosse Menge Artikel im voraus von der Feuerverzinkung ausgeschlossen, z. B. Schrauben und Muttern, deren Gewinde durch das flüssige Zink verschmiert werden, sehr kleine Teile, die aneinander kleben, und namentlich auch Blatt- und Spiralfedern, die im heissen Zinkbad ausgeglüht und ihrer Elastizität beraubt werden würden.

Da es nun aber erwünscht ist, auch die letztgenannten Gegenstände verzinken und gegen Rost schützen zu können, ist man in den letzten Jahren eifrig bemüht gewesen, das galvanische Verzinkungsverfahren zu verbessern, und dies ist in so hohem Grade gelungen, dass man jetzt guss- und schmiedeeiserne Artikel jeder Art, Grösse und Form auf nassem Wege verzinken kann. Die galvanische Verzinkung bietet dabei noch folgende Vorteile:

1. Der erhaltene Ueberzug ist viel schöner und gleichmässiger und haftet fester auf seiner Unterlage als der auf heissem Wege erhaltene; 2. die Form der Gegenstände bleibt vollkommen erhalten — Schraubengewinde z. B. sind nach dem Galvanisieren so scharf wie vorher; 3. man kann die grössten und schwersten Stücke, als auch die kleinsten und feinsten Teile verzinken, auch Federstahl und Federblech in jeder Form; 4. man hat die Stärke des Zinkniederschlages ganz in der Hand und kann ihn je nach Dauer der Verzinkung und der Stromdichte sehr dünn oder aber auch sehr stark machen. Da nun schon ein sehr dünner galvanischer Ueberzug wirksam gegen Rost schützt, hat man bei billigen Artikeln den Vorteil, sie schwach verzinken zu können. Das heisse Verfahren lässt in dieser Beziehung keinen Spielraum; 5. endlich stellt sich trotz aller dieser Vorzüge die galvanische Verzinkung in den meisten Fällen nicht teuerer, sondern bei praktischen Einrichtungen sogar billiger, als das alte Verfahren. Die Arbeiter sind dabei keinerlei Gefahren ausgesetzt.

Die neueste Badzusammensetzung der Firma liefert in sehr kurzer Zeit einen wundervollen weissen und festen Zinkniederschlag; die Firma bittet Interessenten, Muster von ihr zu verlangen oder Probestücke einzusenden, die nach dem neuen Verfahren verzinkt zurückgeschickt werden.

Für das gute Gelingen und die Dauerhaftigkeit des Niederschlages leistet die Firma Garantie, desgleichen auch für die Dynamo-, Schalt- und Messapparate.

Wenn Kostenanschläge gewünscht werden, so wird gebeten, anzugeben: Wieviel Kraft in Pferdestärken steht zum Betriebe der Dynamo zur Verfügung? Wieviel Waren sollen täglich oder wöchentlich verzinkt werden und welcher Art sind dieselben? Was für Raum ist für Dynamo und Bad vorhanden?

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21b. B. 29117. Sammlerelektrode, welche aus senkrechten, am oberen Ende an einem gemeinsamen Quersteg befestigten Stäben mit massivem Kern und von diesem strahlenförmig ausgehenden Längslamellen besteht. — A. Bainville, Nanterre, Frankr.

Kl. 40a. T. 7401. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Kupfer aus unreinen Sulfatlösungen von Kupfererzen. — Constantin Jean Tossizza, Paris, 8 Rue de l'Echelle.

Kl. 12g. A. 7932. Verfahren zur Herstellung poröser Kontaktmassen für katalytische Prozesse. — A.-G. für Zinkindustrie vorm. Wilh. Grillo, Oberhausen, Rhnl. u. Dr. Max Schroeder, Düsseldorf.

Kl. 40a. M. 19805. Vorrichtung zum elektrolytischen Entzinnen von Metallabfällen u. dgl. mit Vorwärtsbewegung des zu behandelnden Abfallmetalles durch das elektrolytische Bad. — Joseph Matthews, Kings Heath, Worcester u. Williams Davies, Selly Park, Worcester.

Kl. 40a. M. 19826. Kathodenträger für elektrolytische Zwecke. — Joseph Matthews, 209 Grange Road, Kings Heath, Worcester u. Williams Davies, 193 Pershore Road, Selly Park, Worcester.

Kl. 21g. M. 19044. Elektrolytischer Stromunterbrecher; Zus. z. Pat. 122295. — Frederic de Mare, Brüssel, 122 Boulevard Leopold II.

Kl. 21i. R. 15440. Vorrichtung zum Anwärmen elektrolytischer Glühkörper. — Dr. J. Rabinowicz, Oberröslau.

Kl. 12f. H. 23753. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren. — Firma E. de Haën, Hannover-List.

Kl. 21b. H. 135135. Verfahren zur Herstellung homogener Röhren aus Schwefelkupfer für thermoelektrische Elemente. — Eugenio Hermite und Charles Friend Cooper, Paris.

Kl. 21f. M. 17974. Verfahren zur Herstellung von Magnesiaröhrchen mit einem Kohleüberzug für elektrische Glühlampen. — F. de Mare, Brüssel.

Kl. 21b. L. 14497. Thermosäule mit Kühlrohrleitung. — L. S. Laugville, New-York.

Kl. 21f. J. 5988. Glühkörper für elektrische Glühlampen. — Dr. Alexander Jast und Robert Falk, Wien.

Kl. 48a. K. 19929. Verfahren zur Herstellung gleichmässiger galvanischer Niederschläge und Vermeidung der Knospenbildung. — Wilhelm Köke, Wien.

Kl. 21b. M. 20150. Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler. — Titus von Michalowski, Krakau.

Kl. 21f. B. 28737. Verfahren zur Herstellung von Bogenlampenelektroden; Zus. z. Pat. 118867. — Hugo Bremer, Neheim a. Ruhr.

Kl. 21f. W. 13630. Aus Osmium bestehende Fäden für elektrische Glühlampen und Verfahren zu ihrer Herstellung. — Dr. Carl Auer von Welsbach, Wien.

Kl. 12h. H. 25230. Zirkulationseinrichtung an elektrolytischen Apparaten mit doppelpoligen Elektroden. — Max Haas, Aue i. S. und Dr. Felix Oettel, Radeheul b. Dresden.

Kl. 21f. W. 17468. Verfahren zur Herstellung von Heizkörpern für Nernstlampen. — Alexander Jay Wurts, Henry Noel Potter, Homewood Edward Bennett u. Charles Murray Beebe, Pittsburg.

Kl. 48a. W. 16432. Anodenbürste für Hand-Galvanisierung. — James Andrew Wilson, Putney, Engl.

Kl. 21f. W. 15988. Spiral- oder wellenförmige Leuchtfäden aus Osmiumdrähten. — Dr. Carl Auer von Welsbach, Wien.

Kl. 21g. F. 14086. Elektrolytischer Stromunterbrecher für Wechselstrom. — Fabrik elektrischer Apparate Dr. Max Levy u. Ernst Rahmer, Berlin, Chausseestrasse 2a.

Kl. 35a. E. 7404. Schaltungsweise für die Steuerung elektrischer Antriebe mit einem den Motorumschalter beherrschenden Hilfsstromkreis. — Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. W. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M.

Kl. 12i. F. 12763. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten. — Dr. Albert Franck, Charlottenburg, Leibnizstr. 80.

Erteilungen.

Kl. 21b. 126422. Elektrodenmasse für Stromsammler. — R. Knöschke, Leipzig-Gohlis, Blumenstr. 128.

Kl. 21b. 126604. Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für elektrische Sammler. — W. W. Hanscom u. A. Hough, San Francisko.

Kl. 21h. 126606. Elektrische Öfen, bei welchem die Beschickung durch in derselben erregte Induktionsströme erhitzt bezw. geschmolzen wird. — Gysinge Aktiebolag, Stockholm.

Kl. 40a. 126946. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Zinn aus zinnhaltigen Abfällen, Weissblech-Legierungen o. dgl. bezw. zur Reinigung des Rohzinns. — Dr. Bergsoe, Kopenhagen.

Kl. 21b. 126800. Positive Polektrode; Zus. z. Pat. 94167. — M. de Coutades, Paris.

Kl. 40a. 126839. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem Eisen aus Eisenchlorür. — Fa. E. Merck, Darmstadt.

Kl. 48a. 126999. Verfahren zur Herstellung leicht zerstörbarer Formen für galvanoplastische Arbeiten. — Gerhardi & Co., Lüdenscheid.

Kl. 21h. 127089. Elektrodenträger mit gekühlter Kontaktfläche für elektrische Oefen. Fausto Morani, Rom.

Kl. 21f. 127333. Mit Metall- oder Metalloidsalzen versetzte Elektroden für Bogenlampen. — Fa. Hugo Bremer, Neheim, Ruhr.

Kl. 21g. 127302. Elektrolyt für Aluminium-Flüssigkeits-Kondensatoren oder Gleichrichter. — Siemens & Halske, A.-G., Berlin.

Kl. 21g. 127525. Elektrolyt für Aluminiumkondensatoren oder Gleichrichter. — Siemens & Halske, A.-G., Berlin.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21b. 162841. Trocken-Akkumulator mit durch Ansätze tragende Zwischenwände gebildeten Räumen für den Elektrolyt. — Friedr. W. Schneider, Eschersheim b. Frankfurt a. M.

Kl. 21b. 162842. Trocken-Akkumulator mit durch zickzackförmige Zwischenwände gebildeten Räumen für den Elektrolyt. — Fr. W. Schneider, Eschersheim b. Frankfurt a. M.

Kl. 21b. 161517. Element, bei welchem die eine der beiden Elektrode derart angeordnet ist, dass sie mit der Erregerflüssigkeit und deren Dämpfen nicht in Berührung treten kann, und die erforderliche Verbindung mit der Flüssigkeit durch einen Elektrizitätsleiter hergestellt wird. — A. Kölling, Hamburg, Mittelstr. 49a.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 12. 1. März 1902.

HERSTELLUNG VON PARABOLISCHEN REFLEKTOREN FÜR SCHEINWERFER AUF ELEKTROLYTISCHEM WEGE.

Von *C. Rost.*

Ursprünglich wandte man grosse Reflektoren in Leuchttürmen an. Dieselben bestanden aus parabolischen Metallspiegeln, welche die von der Lichtquelle ausgehenden divergierenden Lichtstrahlen parallel hinauswarfen. Diese Metallspiegel wurden aber schliesslich aufgegeben, da die Herstellung derselben ausserordentlich schwierig war und auch die Stärke des reflektierten Lichtes zu wünschen übrig liess. Fresnel war der erste, welcher wichtige Verbesserungen einführte, indem er Linsen anwandte, die aus konzentrischen Ringen bestanden und von einem System vollständig reflektierender Prismen umgeben waren.

Solche Scheinwerfer werden heutzutage in ausgedehntem Masse bei militärischen Operationen sowohl des Landheeres wie der Flotte angewendet. Jedes Kriegsschiff, vom grössten Panzer bis hinunter zum kleinen Torpedoboot, ist mit einem oder mehreren Scheinwerfern ausgerüstet, um in der Dunkelheit der Nacht entfernt liegende Punkte sichtbar zu machen. Im spanisch-amerikanischen Kriege spielten die Scheinwerfer bei der Blokade der kubanischen Küsten eine grosse Rolle.

Der wichtigste Teil eines Scheinwerfers besteht in der optischen Vorrichtung, die die von einem leuchtenden Punkt ausgehenden divergierenden Lichtstrahlen durch Reflektion oder Refraktion sammelt und als Lichtbündel mit parallelen Strahlen nach dem entfernten Punkt zu wirft.

Wenn eine Lichtquelle sich genau im Brennpunkte eines parabolischen Spiegels befindet, so werden die reflektierten Lichtstrahlen genau parallel. Bei einer Bogenlampe dagegen kommt das Licht von der positiven Kohle, die besonders bei starken Strömen eine ziemlich grosse räumliche Ausdehnung hat. Jeder Punkt des Spiegels wird daher von einem Lichtkegel getroffen. Der Winkel dieses Kegels hängt ab von der Gestalt der Kohlenspitze und der Fokaldistanz. Infolgedessen wird jedes dieser Lichtbündel unter demselben Winkel reflektiert. Die Stärke des auf diese Fläche auffallenden Lichts ist umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung von der Lichtquelle, aber nach Erreichung einer gewissen Grenze hört infolge der durch die Ränder der Kohle entstehenden Verdunkelung ein Zuwachs des auf den Spiegel fallenden Lichtes auf. Die Verdunkelung beginnt bei einem Winkel von etwa 65°. Die Lichtquelle des Punktes eines 1' Spiegels mit einer Brennweite von 1' wurde ebenso gut sein wie

diejenige eines 2' Spiegels mit 2' Brennweite, die beide denselben festen Lichtwinkel haben.

Bis jetzt sind zu Reflektoren für Scheinwerfer etc. ausschliesslich Glasspiegel angewandt worden. Ein Vorteil des metallenen

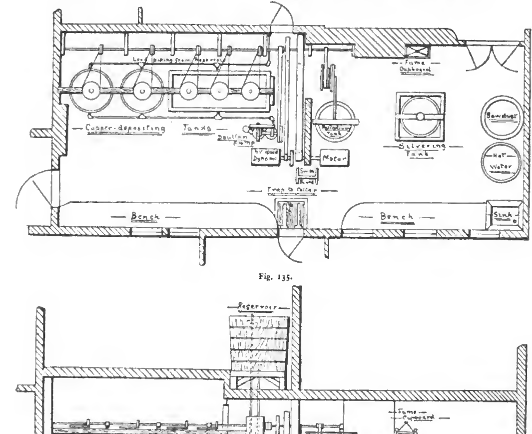


Fig. 135.

Fig. 136.

parabolischen Reflektors ist der, dass die von der Kohle ausgehenden Lichtstrahlen nur durch Reflexion parallel gemacht werden, und dass er nicht, wie die meisten Glasspiegel, katadioptrisch ist. Ein vollkommner mathematisch genau hergestellter

parabolischer Spiegel sichert Parallelisierung der Strahlen, besonders wenn die Lichtquelle sehr klein ist.

Die Herstellung guter metallener Reflektoren hat grosse Schwierigkeiten gemacht, da derselbe sich nicht sogleich beschlagen darf, wenn er der Hitze einer Bogenlampe oder den Einflüssen feuchter Luft oder des Seewassers ausgesetzt ist. Es sind neuerdings Versuche angestellt worden, Glas durch gegossenes Metall zu ersetzen, aber die grossen Kosten des Schleifens und Polierens, sowie die ungenaue Oberfläche, welche erhalten wurde, haben dazu geführt, dass diese Versuche wieder aufgegeben wurden.

Es sind eine ganze Reihe von Versuchen, matallene Reflektoren herzustellen, unternommen worden. Einer der ersten war derjenige von Tony Petitjean im Jahre 1872. Er verwendete dazu eine Form des zu erzeugenden Spiegels aus Glas, indem er dieselbe chemisch mit Silber bedeckte und dazu eine Lösung desselben Metalls anwandte, der er ein oder mehrere organische Alkali-Salze zusetzte. Nachdem er so chemisch einen Ueberzug von Silber erhalten hatte, stellte er eine Haut aus demselben oder einem schlechteren Metall auf elektrischem Wege her. Wenn der Niederschlag die gewünschte Dicke erreicht hatte, löste er denselben von der Glasform, und die Oberfläche des Metalls war ebenso glänzend wie das Glas selbst. Er schlug auch Stearin, Paraffin oder Siegelwachs zur Herstellung der Formen vor. Der nächste Versuch scheint derjenige von Dr. Alfred Riddeal i. J. 1889 zu sein. Er benutzte folgende Methode: Eine konvexe Reflektormatrize aus Eisen versah er mit einem Niederschlag von Silber, den er nachher mit Kupfer überzog. Das Kupfer wurde alsdann mit Leim oder einem andern Klebstoff bestrichen, hierauf mit Pariser Pflaster und schliesslich mit einem anderen gröberen Material bedeckt. Alsdann wurde das Ganze von der eisernen Form befreit und die silberne Oberfläche poliert. Nach der Erfindung von John Jacobsen, Mass, die im Jahre 1891 bekannt wurde, erzeugte er einen Spiegel mit polierter Oberfläche auf folgende Weise: Die Oberfläche einer Glasform wurde mit Silber überzogen, dessen notwendige Stärke und Festigkeit durch Anwendung von Cement oder eines anderen passenden plastischen Materials mit oder ohne einen Kupferüberzug erreicht wurde.

Neuerdings hat Cowper-Coles einen elektrolytischen Prozess erfunden, wonach die erzeugte glänzende Oberfläche des Reflektors keine Nachpolierung erfordert. Ausserdem können von ein und derselben Form beliebig viele Reflektoren bei geringen Kosten hergestellt werden. Fig. 135 und 136 zeigen die Anordnung der zu dem Prozess erforderlichen Anlage, welche von der Firma Chance Bros. and Co., Lim., Birmingham, eingerichtet ist und welche Parabolspiegel von 30 Zoll Durchmesser aufwärts erzeugen kann, ähnlich derjenigen Reflektoren, welche vom Kriegsministerium zur Küstenverteidigung angewandt worden sind.

Auch für die Search-light Syndicate of America ist eine bedeutende Anlage eingerichtet worden.

Die Fabrikation dieser Spiegel ist folgende. Eine Glasform wird hergestellt, deren konvexe Seite genau geformt und poliert wird und eine parabolische oder andere reflektierende Fläche bildet. Da diese Glasform ein Formen und Polieren nur auf der konvexen Seite erforderlich macht, ist die Herstellung derselben verhältnismässig billig im Vergleich zu einem Glasreflektor, der auf beiden Seiten bearbeitet werden muss.

Bis jetzt hatte man es mit einer Form aus Spiegelmetall versucht; jedoch sind die Schwierigkeiten, das niedergeschlagene Metall abzutrennen, nicht überwunden worden.

Die Glasformen werden wie folgt hergestellt: Zuerst wird eine konvexe gusseiserne Form von annähernd richtiger Krümmung des Spiegels zugerichtet. Von dieser Form wird eine konkave Form des Spiegelmetalls erzeugt. Auf diese wird ein Stück Mattglas gelegt von $^3/_4$ Zoll Dicke; das Ganze wird in einen Ofen gebracht und bis zu einer Temperatur erhitzt, dass es sich an die Kurvenfläche der Form anschmiegt, ohne jedoch zu schmelzen. Diese so hergestellte rohe Glasform wird alsdann nur auf der konvexen Seite grundiert, wobei die Form langsam gedreht wird und die erste Bearbeitung durch Schmirgelräder erfolgt. Das Glas wird schliesslich mit Kissen und Polierrot poliert, welche auf der Oberfläche in verschiedenen Richtungen bewegt werden. Dieser Prozess ist sehr kostspielig und schwierig, da für die grossen Reflektoren 2 oder 3 Monate gebraucht werden.

Nachdem man so eine geeignete Glasform erhalten hat, wird dieselbe gereinigt und die konvexe Fläche mit einem Ueberzug von metallischem Silber versehen, der auf chemischem Wege auf das Glas niedergeschlagen wird. Dieser Ueberzug wird ebenfalls poliert. Die so vorbereitete Form wird in einen passenden Rahmen gebracht, der weiter unten näher beschrieben ist, und in einen Elektrolyten von Kupfersulfat

getaucht; die Form wird in horizontaler Richtung in Umdrehung versetzt, wobei die Zahl der Umdrehungen etwa 5 in der Minute beträgt. Das niedergeschlagene Kupfer haftet fest auf dem Silber, welche beiden Metalle den Reflektor bilden. Dieser wird alsdann von der Glasform getrennt, indem man dieselbe in kaltes oder lauwarmes Wasser setzt und dasselbe allmählich bis auf 50° C erhitzt. Infolge der ungleichen Ausdehnung der beiden Körper löst sich der metallische Reflektor von dem Glase ab. Die konkave Fläche des so erhaltenen Reflektors ist eine genaue Reproduktion der Fläche der Form und hat dieselbe glänzende Politur und erfordert keine weitere Bearbeitung, ausser dass er mit einem geeigneten metallischen Ueberzug versehen werden muss, um ein Blindwerden desselben zu verhindern. Das für diesen Ueberzug geeignetste Metall ist Palladium, das von silberweisser Farbe und sehr geschmeidig ist. Sein spezifisches Gewicht beträgt 11,4, also halb so viel wie dasjenige des Platins. Da dasselbe gegenwärtig allerdings wenig verwendet wird, ist auch der Preis noch verhältnismässig sehr hoch.

Versilberung der Glasform. Bei diesem Verfahren ist es vor allem wesentlich, dass die Glasform vollkommen von jedem Fettteilchen frei ist. Man fand indessen, dass das Silber, wenn die Entfettung allein durch chemische Mittel vorgenommen wurde, das Bestreben zeigte, an der Glasform zu fest zu haften, wodurch die Form selbst Gefahr lief, zu zerbrechen, wenn der Reflektor in Umdrehung versetzt wurde.

Diese Schwierigkeit wurde jedoch dadurch überwunden, dass man die Form mit einem geeigneten Pulver reinigte, z. B. Eisensuperoxyd, und das Glas in einer 50% Ammoniaklösung wusch. Notwendig ist, dass diese Reinigung vor der Erzeugung jedes Spiegels wiederholt wird. Nachdem die konvexe Seite der Form gehörig gereinigt ist, wird ein dünner Ueberzug von Silber niedergeschlagen, nach dem für die Versilberung von Reflektoren astronomischer Fernrohre gewöhnlich angewendeten Verfahren.

Man bereitet zwei Lösungen vor, von denen die erste das Silbersalz, die zweite den Traubenzucker enthält. Einer Lösung von Silbernitrat wird Ammoniak hinzugefügt, bis der entstehende Niederschlag gelöst ist. Er wird alsdann nochmals mit Aetznatron gefällt und wieder in Ammoniak gelöst, worauf eine Lösung von Traubenzucker hinzugefügt wird.

Ausgezeichnete Resultate sind mit einer Silbermischung erhalten worden, die aus gleichen Teilen von folgenden Lösungen bestand: Silbernitrat 0,55% und Aetzkali 0,25%. Der Verfasser erzielte aus einer solchen Lösung einen Silber-Ueberzug, dessen Gewicht etwa 0,000588 g per Quadratzoll und dessen Dicke 0,0000034 Zoll betrug.

Die zu versilbernde Oberfläche der Form wird in die Lösung sofort nach der Reinigung gebracht. In 4—5 Minuten bildet sich der Silberniederschlag, wobei die blassrosa Farbe der Lösung sich bis zu dunkelbraun und schwarz verändert. Die Dicke des Ueberzuges nimmt schnell zu und in 30—35 Minuten ist ein geeigneter Ueberzug niedergeschlagen. Das Silber ist klarer und dicker und gleichmässiger, wenn die Glasform, ehe sie in das Silberbad gebracht wird, in eine Lösung von Zinnchlorür getaucht und gewaschen wird. Man

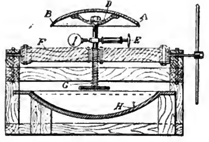


Fig. 137.

nimmt an, dass die Aktion eine katalytische ist. Der Silberüberzug wird sorgfältig gewaschen und getrocknet. Die Kosten des Silbers betragen etwa 2—4 Pence pro Zoll Durchmesser.

In Fig. 137 bezeichnet *A* die genau geformte Form auf der konvexen Seite (in wirklicher parabolischer oder anderer Kurvenform), an welcher die Ecken *B* abgeschrägt sind. *D* ist ein kreisförmiger, konkaver Sauger, der aus einer Scheibe von Gummi oder Leder besteht und mit einer metallenen Rückenplatte versehen ist. Er steht mit dem einem Ende eines Rohres einer Luftpumpe *E* und mit einem Manometer in Verbindung; das andere Ende ist an einer Schraube *G* befestigt. *F* ist ein drehbarer Holzbalken, dessen Enden mit Metalllagern versehen sind.

In der Mitte des Balkens ist eine Mutter angebracht, in welcher die Schraube sich

dreht. *H* ist das Gefäss, das die zum Waschen oder Versilbern dienende Lösung enthält. Beim Gebrauch wird der Balken *F* mittels des Handrades gedreht, bis der Sauger in die gezeichnete Stellung gelangt. Die konkave Seite der Form *A* wird alsdann auf den Sauger gelegt und die Luft aus dem zwischen Sauger und der Form mittels der Luftpumpe ausgepumpt, wodurch die Form ausreichend festliegt. In dieser Lage wird nun die Form in der vorher angedeuteten Weise gereinigt. Hierauf wird der Balken *F* gedreht, bis die Form in die im Gefass *H* enthaltene Silberlosung taucht, worauf der vorher beschriebene Versilberungsprozess vor sich geht.

Beschreibung des Gefässes für den Kupferniederschlagprozess.

Die Form wird nun von dem Sauger abgenommen und in eine solche Lage gebracht, dass die abgeschrägten Kanten genau in eine

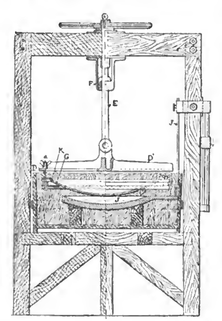


Fig. 138.

entsprechende innere Fläche des Metallringes *D* (Fig. 138 u. 139) passen, welcher dazu dient, die Form in dem Niederschlagsgefass in der richtigen Lage zu erhalten. Der Ring *D* hängt mittels Bolzen an den metallenen Querarmen *D'*. Diese Arme sind durch metallene Bolzen an einem Metallrahmen befestigt, der seinerseits wieder an der Vertikalachse *E* an einem Drehzapfen aufgehängt ist. Diese Welle durchdringt die Buchse *F* und wird an dem Hauptrahmen durch ein Kugellager getragen, wodurch die Drehbarkeit gesichert wird.

Mittels einer Riemenscheibe und Riemenantrieb kann die Welle und die Form in Umdrehung versetzt werden. An dem Ring *D* ist mittels kleiner Bolzen eine ringförmige Platte *G* und ein Ring *K* befestigt.

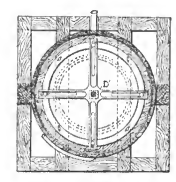


Fig. 139.

Die Entfernung der Platte *G* von dem Ringe *K* wird durch die Dicke der zwischengelegten Stücke geregelt. Die Platte *G* soll die Bildung von Knoten oder Wucherungen an der Ecke des Spiegels verhindern und der Ring *K* die genaue Gestalt des Spiegels gewährleisten. In dem Gefäss befindet sich auch die Anode *I*. Das Gefäss ist am Boden mit einer Einlassöffnung und oben mit einer Auslassöffnung für den Elektrolyten versehen. Der eine Pol ist mit dem Quecksilber-Gefäss verbunden, das mit der Welle *E*, den Armen *D'*, den Bolzen *A* und der die Kathode bildenden Form in elektrischer Verbindung steht. Der positive Pol ist mit der Anode durch den Kupferstreifen *I* verbunden.

Es ist von grosser Wichtigkeit, dass das Silber sofort beim Eintauchen in die Kupfer-Sulfat-Lösung mit Kupfer überzogen wird. Hierbei hangt die Form einfach an dem Ring *D*, und die Ringe *K* und *G* sind nicht angebracht. Die Welle wird alsdann in Umdrehung versetzt und der Prozess des Niederschlagens des basischen Metalls mit einer Stromdichte von etwa 19 Amp. pro □' fortgesetzt, bis ein genugend starker Ueber-

zug vorhanden ist, der ein guter Leiter des elektrischen Stromes ist. Die allgemein angewandte Kupferlösung ist folgendermassen zusammengesetzt: Kupfersulfat 14%, Schwefelsäure 3%, Wasser 83%.

Hierauf wird der Ring *D* mit der Form aus dem Bade herausgezogen und die Ringe *K* und *G* angebracht, welche die Gestalt des zu bildenden Reflektors bestimmen, worauf die Form nochmals in das Bad gehängt wird

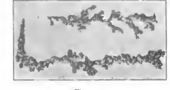


Fig. 140.

und das Niederschlagen bis zur gewünschten Dicke fortgesetzt wird. Während dieser Stufe wird das Kupfer auf der Form an der inneren Ecke des Ringes *K* niedergeschlagen, der so den Durchmesser des Reflektors bestimmt und eine saubere ebene

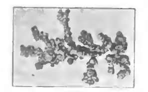


Fig. 141.

Flache bildet, welche nicht weiter behandelt zu werden braucht.

J. W. Swan fand, dass die Regelmässigkeit und Ebenheit des Niederschlages fast gänzlich davon abhängen, dass in dem Elektrolyten keine festen Partikel vorhanden



Fig. 142.

waren und dass Unebenheiten ganz vermieden werden konnten, wenn man dafür Sorge trug, dass der Elektrolyt von festen, auf der Oberfläche schwimmenden Partikeln frei war. Er beobachtete, dass an jedem Knotchen irgend eine fremde Substanz vorhanden war. Der Verfasser hat die Wirkung der verschiedenen Stromdichten, verschiedene Stärken der

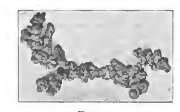


Fig. 143.

Lösung, Säuren, Temperaturen und Kathoden der verschiedensten Gestalt versucht. Die 5 Abbildungen (Fig. 140 bis 144) zeigen die Bildung von Kupferknötchen in einer neutralen Lösung und in Lösungen, welche zunehmende Prozentteile freier Säuren enthielten. Die Anfangsdichte des elektrischen

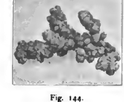


Fig. 144.

Stromes betrug in jedem Fall 50—70 Amp. pro □'. In allen Fällen befanden sich die Kathoden dicht bei den Anoden; der Zwischenraum betrug etwa $^1/_2$ bis 2". Die Anoden bestanden aus Kupferblech. Die dazu verwandte Lösung betrug 25 oz. Kupfersulfat pro Gall. Wasser, dem man die verschiedensten Prozentsätze freier Säure hinzusetzte. Es muss bemerkt werden, dass, wenn wenig oder gar keine freie Säure vorhanden war, die Knötchen buchstäblich baumförmig mit Verzweigungen waren. Bei stark säurehaltigen Lösungen waren die Knötchen thatsächlich beulenförmig.

Fig. 145 zeigt die Rückseite eines Reflektors mit den Rotationslinien; da die Geschwindigkeit von 15 Umdrehungen pro Minute zu gross war, wurde die Richtung der Drehung alle 15 Minuten umgekehrt. Der Elektrolyt enthielt etwa 30 oz. Kupfersulfat pro Gall. Wasser und 12 oz. freier Schwefelsäure bei einer Stromdichte von

15 Amp. pro □' der Kathodenoberfläche. Fig. 146 zeigt den Rücken eines Reflektors, mit kleinen Knötchen bedeckt, die beim Niederschlagen aus einer unreinen Lösung entstanden waren.

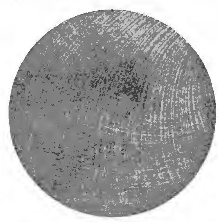


Fig. 145. Rückseite eines Reflektors.

Nachdem eine genügend dicke Metallschicht auf der Form niedergeschlagen ist, um einen geeigneten Rücken zu bilden, wird sie aus dem Behälter genommen und der den



Fig. 146. Rückseite des Reflektors mit Knötchenbildung.

Reflektor bildende Ueberzug durch Erhitzen entfernt. Die konkave Seite dieses Ueberzuges wird jetzt chemisch gereinigt, vorzugsweise mit Kaliumcyanid oder Kaliumhydrat, und alsdann (s. Fig. 147 u. 148) in irdenes Gefäss gebracht, wo der reflektierende und schützende Ueberzug von Platin oder Palladium darauf niedergeschlagen wird.

Der Behälter *A* ruht auf einem hölzernen Rahmen, Vom Hauptrahmen taucht eine Anode ein, die aus Kohlenplatten besteht und in einem Halter mittels Bleistreifen festgehalten wird.

Die Kohlenplatten sind so angeordnet, dass sie eine der Form angenäherte Kurve bilden. Die Höhe der Anode kann durch eine vertikale Verschiebung der Stange *D* reguliert werden, welche an dem Halter *B* angebracht ist. Das eine Ende der Stange *C* (Fig. 147 u. 148) ist an die Stange *D* angelenkt, das andere an eine rotierende Scheibe. Die Scheibe ist mit einem radialen Schlitz ver-

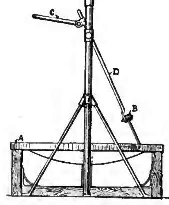


Fig. 147.

sehen, in welchem das die Stange verbindende Gelenk verstellbar ist, so dass durch Verkurzung oder Verlängerung der Entfernung zwischen Gelenk und dem Centrum der Scheibe die Länge der verbindenden Stange reguliert werden kann.

Wenn der Reflektor die Platinschicht erhalten hat, so wird der Behälter mit einer Lösung von frisch gefälltem Platin-Ammoniumchlorid gefüllt, die mit einer kochenden konzentrierten Lösung von neutralem citronensaurem Natrium versetzt ist. Besteht die reflektierende Fläche aus Palladium, so nimmt man eine Lösung von Palladium-Ammonium-Chlorid. Während dieses letzten Prozesses wird die Anode mittels einer sich drehenden Scheibe *a* im Elektrolyten hin-

und hergeschwungen, um über die ganze Fläche des Reflektors einen gleichmässigen Ueberzug zu erhalten, den Elektrolyten fortwährend in Bewegung zu versetzen und um zu verhindern, dass sich auf der Fläche fremde Bestandteile festsetzen. 70 bis 80 Körner Palladium genügen für einen guten Schutzüberzug. Hierauf wird die versilberte und mit Palladium überzogene Fläche mit einer heissen, schwachen Lösung von Aetz-

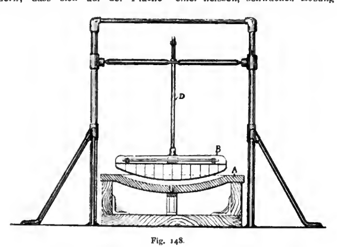


Fig. 148.

natron gewaschen. Die Rückseite des Reflektors wird gewöhnlich gefirnisst, ehe er in das Bad getaucht wird, um die lokale Wirkung zwischen Kupfer, Silber und Palladium zu verhindern. Wenn genügend Metall niedergeschlagen ist, wird der Reflektor aus dem Bade herausgenommen, in kochendes Wasser getaucht und sodann in einem passenden Ring montiert, wie Fig. 149 zeigt, der mit

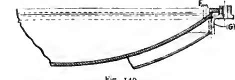


Fig. 149.

einer Schneide *F* versehen ist, welche den Reflektor *F* gegen einen Asbestring drückt.

Solche auf diese Weise hergestellte Reflektoren sind einer grossen Anzahl Versuchen unterzogen worden, welche ergaben, dass dieselben ausserordentlich grossen Hitzegraden widerstehen können, ohne dass eine Trübung der Spiegelfläche eintrat. Wenn die Spiegel sehr heiss waren, bespritzte man sie mit Salzwasser. Der Erfolg war jedoch, dass das Wasser verdampfte und das Salz als Niederschlag auf dem Spiegel zurückblieb, das leicht mit einem feuchten Tuche weggewischt werden konnte.

Mehrere derartige Spiegel von 3" Durchmesser sind zur Küstenverteidigung aufgestellt worden. Als Lichtquelle wurde eine Lampe von 175 Ampère 6 Stunden lang verwendet. Die dabei erzeugte Hitze betrug etwa 393° C. Jedoch wurde keinerlei Einfluss auf die Spiegelfläche wahrgenommen.

Menge des vom Palladium reflektierten Lichtes.

Obwohl das Palladium das Licht nicht in demselben Grade wie das Silber reflektiert, das eine reine und glänzende Oberfläche hat, so ist doch das letztere für Reflektoren ganz ungeeignet, da es, auch nur für eine ganz kurze Zeit einem Bogenlicht ausgesetzt, blind wird und die Intensität des Lichtes bedeutend reduziert. Bei einem Reflektor mit einem Palladiumüberzug bleibt die Intensität des Lichtes praktisch konstant, da nur eine geringe oder fast gar keine Trübung eintritt. Nickel eignet sich gar nicht.

Die folgende Tabelle giebt die thatsächlichen und vergleichsweisen Mengen des reflektierten Lichtes verschiedener elektrolytisch niedergeschlagener Metalle wieder:

Metalle	Entfernung von der Lichtquelle		Reflekt. Kraft.	
	Direktes Licht	Reflekt. Licht	Wirkliche	Vergleichsw.
	cm	cm		
Silber	69,5	71,5	0,97	100
Chrom	69,5	71,5	0,97	100
Platin	69,5	97,0	0,72	74
Palladium	69,5	112,0	0,72	64

Die obigen Versuche wurden an Platten ausgeführt, die auf elektrolytischem Wege hergestellt worden waren.

Die von Prof. Pother angestellten Versuche ergaben einen Verlust von 31 bis 35 % für Spiegelmetall, während Stephenson für poliertes Silber bei einem Winkel von 45° einen Verlust von 44 % fand. Platin und Palladium besitzen eine geringere reflektierende Kraft als Silber für optische Strahlen, aber eine grössere für chemische Strahlen. Einige Versuche sind zu dem Zweck angestellt worden, um zu finden, welche reflektierende Wirkung die metallische direkt unter der reflektierenden Oberfläche eines dünnen Ueberzuges von elektrolytisch-niedergeschlagenem Metalle befindliche Palladiumschicht ausübt. Eine Messingplatte wurde poliert und mit Silber platiert und vergoldet und der Betrag des reflektierten Lichtes hierauf bestimmt, worauf die Oberfläche mit einem dünnen Ueberzug von Palladium versehen und der Betrag des reflektierten Lichtes nochmals bestimmt wurde. Man erhielt folgende Resultate:

Gold-Oberfläche 0,77
Palladium-Oberfläche 0,63

An der einen Seite der Platte war der Palladium-Ueberzug so dünn, dass man durch denselben hindurch das Gold sehen konnte. Die Messung ergab etwa 0,63.

Hagen und Rubens haben eine Anzahl von Versuchen gemacht, um die Menge des reflektierten Lichtes bei verschiedenen Metallen festzustellen.

Die Metalle waren in die Form konkaver Spiegel gebracht, in deren Krümmungsmittelpunkt ein glühender Platindraht sich befand. Ein Bild sowohl des Drahtes als auch sein wirkliches Bild wurden durch einen doppelten Schlitz des Spektro-Photometers geworfen, so dass diese beiden direkt mit einander verglichen werden konnten. (Berlin, Phys. Ges. Vork. vol. XVII. (1898) pp 143—147).

Ein Metallreflektor ist leichter als ein Glasreflektor. Das Gewicht eines Spiegels von 26" Durchmesser beträgt etwa 29 Pfd. und das Gewicht des Ringes 132 Pfd., so dass also das Totalgewicht 161 Pfd. ausmacht, wogegen das Gewicht eines Glasspiegels 165 Pfd. ohne Montierung beträgt. Ein nach der Cowper-Coles-Methode hergestellter Spiegel von 30" Durchmesser, in einem Aluminiumring montiert, wiegt 35 Pfd., ein Mangan-Spiegel derselben Grösse dagegen 30 Pfd.

Die folgende Tabelle giebt die Harte des Palladiums im Vergleich mit anderen Metallen wieder:

Nickel, elektrolytisch niedergeschlagen	10,0
Sheffieldblech	10,0
Antimon, elektrolytisch niedergeschlagen	9,0
Platin, „ „ glänzend,	9,0
Palladium, „ „ „	8,0
Chrom, „ „ auf Kupfer,	7,0
Cadmium, „ „ glänzend,	4,5
Silber, „ „ poliert,	4,0
Silber, chemisch „	2,0

Die Herren Blondel und Rey haben aus theoretischen Betrachtungen geschlossen, dass die Lichtstarke von irgend einem Punkte der Spiegelfläche praktisch konstant ist, da jeder dieser Punkte als eine Lichtquelle betrachtet werden kann und seine Lichtstärke in der Richtung der optischen Achse des Spiegels gemessen wird. Dies wurde auch experimentell geprüft, und man fand, dass der Glanz konstant ist, ausser an der Spiegelkante und im centralen Teil, der durch die negative Kohle stark erhitzt wird.

Um die Glanzstärke in irgend einem Punkte der Fläche zu bestimmen, wird ein aus Eisenblech bestehender Schirm in kurzer Entfernung vor dem Reflektor gestellt, so dass alle Strahlen aufgefangen werden, mit Ausnahme von denjenigen, die sich in der Nähe des betreffenden Punktes befinden.

Die Strahlen gehen durch eine im Eisenschirm befindliche Oeffnung und erzeugen auf einem zweiten Schirm ein Bild. Die Beleuchtung im Mittelpunkte des Bildes und die Lichtstärke für den Punkt des Spiegels wurden gemessen. Wenn man so die Lichtstärke in jeder Zone des Spiegels bestimmt, kann man auch leicht die gesamte Lichtstärke des Reflektors finden.

Wenn die reflektierte Fläche des Spiegels beschädigt oder verkratzt werden sollte, so wird dieselbe nochmals poliert und mit einem neuen Palladiumüberzug versehen.

Die auf die vorbeschriebene Art hergestellten Spiegel können auch dazu benutzt werden, die Schallrichtung irgend eines

Geräusches zu bestimmen. Bekanntlich ist es sehr schwierig, bei Nacht oder bei Nebel anzugeben, aus welcher Richtung ein Ton kommt. Mit Hilfe eines beweglichen Hörrohres, das an einem kleinen Empfangsapparat befestigt ist, kann man die Richtung des Schalles bestimmen, wenn man den Reflektor in verschiedenen Richtungen herumdreht. Der Schall wird, wenn der Reflektor sich in der Schallrichtung befindet, deutlich und scharf wahrgenommen. Diese Eigenschaft ist keine überraschende Thatsache; denn auch Wärmestrahlen und Schallschwingungen werden genau so wie Lichtstrahlen reflektiert.

Diese hier erwähnten Versuche sind jüngst in St. Margaret's Bay bei Dover angestellt worden. Das Ticken einer Uhr, welche im Brennpunkt sich befand, konnte bis auf eine Entfernung von 20 Fuss gehört werden, selbst wenn ein starker Wind quer zur Schallrichtung wehte. (Nach Sherard Cowper-Coles u. a.)

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION AROMATISCHER UND FETTER NITROKÖRPER.

Von *Joh. Möller*. (Fortsetzung.)

Anders als die vorstehend genannten Nitrokörper verhielten sich bei der Reduktion in schwefelsaurer Lösung einige Paranitro-Verbindungen, was bei denselben teilweise darauf zurückzuführen ist, dass die Parastellung zur reduzierten Amidogruppe besetzt ist und daher eine Hydroxylgruppe an dieser Stelle nicht eintreten kann, ferner die Nitroaldehyde.

So erhielten Gattermann und Koppert (Ber. d. D. Ch. Ges. 1893, 2810) aus p-Nitrotoluol Nitroamidophenyltolylmethan, welches durch weitere Reduktion in Diamidophenyltolylmethan übergeht. Die Reaktion ist folgende:

Aus intermediär durch Reduktion des Nitrokörpers gebildetem p-Tolylhydroxylamin

$$\underset{\text{p-Nitrotoluol}}{\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3}} + 4H = H_2O + \underset{\text{p-Tolylhydroxylamin}}{\underset{(1)}{NH(OH)} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3}}$$

entsteht durch Umlagerung p-Amidobenzylalkohol,

$$\underset{\text{p-Tolylhydroxylamin}}{\underset{(1)}{NH(OH)} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3}} = \underset{\text{p-Amidobenzylalkohol,}}{\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_2 \cdot OH}}$$

welcher sich mit unverändertem p-Nitrotoluol zu Nitroamidophenyltolylmethan oder Nitro-amino-o-Benzyltoluol kondensiert. Letzteres geht durch

$$\underset{\text{p-Amidobenzylalkohol}}{\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_2 \cdot OH}} + \underset{\text{p-Nitrotoluol}}{\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3}} = \underset{\text{Nitroaminophenyltolylmethan}}{C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH_2 \diagdown \\ (4) \\ NH_2 \\ (1) \end{matrix} \right. C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} CH_3\ (4) \\ NO_2\ (1) \end{matrix} \right.} + H_2O.$$

weitere Reduktion in Diamidotolylphenylmethan über.

$$\underset{\text{Nitroaminophenyltolylmethan}}{C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} (4) \\ CH_2 \diagdown \\ NH_2 \\ (1) \end{matrix} \right. C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} CH_3\ (4) \\ NO_2\ (1) \end{matrix} \right.} + 4H = H_2O + \underset{\text{Diamidophenyltolylmethan}}{C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} (4) \\ CH_2 \diagdown \\ NH_2 \\ (1) \end{matrix} \right. C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} CH_3\ (4) \\ NH_2\ (1) \end{matrix} \right.}.$$

Weitere Abweichungen zeigten einige Paranitrokörper der alkylierten Amine, indem dieselben durch Reduktion in schwefelsaurer Lösung in p-Amidoderivate der m-Oxyalkylamine übergingen. So wurde erhalten aus p-Nitrodiaethylanilin $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{N(C_2H_5)_2}$ das p-Amido-m-Oxydiaethylanilin

$$\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(2)}{OH} \cdot \underset{(4)}{N(C_2H_5)_2}.$$

Es trat hier also neben der Reduktion der Nitrogruppe zur Amidogruppe eine Hydroxylgruppe in die Metastellung zur alkylierten Amidogruppe. Aehnlich verhielten

sich andere p-Nitroalkylaniline und o-Toluidine oder deren Sulfosäuren (D. R. P. 81625 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.).

Noyes und Dorrance (Ber. d. D. Ch. Ges. 1895, 2349) haben weiteres abweichendes Verhalten von Paranitroverbindungen bei der Reduktion in schwefelsaurer Lösung unter anderen für das p-Nitranilin, p-Chlornitrobenzol, p-Nitrophenol und die p-Nitrobenzoësäure beobachtet. Sie erhielten aus dem p-Nitranilin $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NH_2}$ das Sulfat des Paradiamidobenzols $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NH_2}$, es wurde also die Nitrogruppe in diesem Falle direkt zur Amidogruppe reduziert, während ein Hydroxyl jedoch nicht eintrat. Das p-Nitrophenol $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{OH}$ verhielt sich ebenso; es resultierte die o-Sulfonsäure des p-Amidophenols $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(4)}{OH} \cdot \underset{(3)}{HSO_3}$. Letztere entstand auch aus p-Chlornitrobenzol $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{Cl}$ und p-Nitrobenzoësäure $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{COOH}$, sodass also hier merkwürdigerweise das Chlor resp. die Carboxylgruppe durch die Hydroxylgruppe verdrangt wurden.

Bei der elektrolytischen Reduktion der Nitroaldehyde in schwefelsaurer Lösung fand Gattermann (Ber. d. D. Ch. Ges. 1896, 3034), dass Aldehydoalkylhydroxylamine resp. Kondensationsprodukte der letzteren mit unverändertem Nitroaldehyd, Nitroaldehydoalkylhydroxylamine, entstanden. So aus m- und p-Nitrobenzaldehyd wie folgt:

$$1.\ \underset{\text{m-, p-Nitrobenzaldehyd}}{\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3,\,4)}{COH}} + 4H = H_2O + \underset{\text{m-, p-Aldehydophenylhydroxylamin.}}{\underset{(1)}{NH(OH)} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3,\,4)}{COH}}$$

$$2.\ \underset{\text{m-, p-Aldehydophenylhydroxylamin}}{\underset{(1)}{NH(OH)} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3,\,4)}{COH}} + \underset{\text{m-, p-Nitrobenzaldehyd}}{\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3,\,4)}{COH}} = H_2O + \underset{\text{m, p-Nitrobenzylidenaldehydophenyl-m, p-Hydroxylamin.}}{\underset{(3,\,4)}{COH} \cdot C_6H_4 \underset{(1)}{N} \overset{O}{\frown} \underset{(3,\,4)}{CH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NO_2}}$$

Das intermediäre Auftreten des Hydroxylaminderivates, welches bei der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper in schwefelsaurer Lösung durch Umlagerung in den Amidophenolkörper übergeht, konnte Gattermann direkt und Löb auf indirektem Wege beweisen.

Gattermann erzielte dieses, indem er dem Reduktionsgemische Benzaldehyd zusetzte und das aus dem Hydroxylaminderivat und dem Aldehyd in statu nascendi gebildete Kondensations-Produkt, eine Benzylidenhydroxylaminverbindung, isolierte und als solche indentifizierte. Er erhielt so (Ber. d. D. Ch. Ges. 1896, 3040) aus Nitrobenzol, o-, m- und p-Nitrotoluol, 2-Nitro-p-Xylol und m-Nitrobenzoësäure die betreffen den Benzylidenhydroxylaminverbindungen durch elektrolytische Reduktion in essig-schwefelsaurer Lösung unter Zusatz von Benzaldehyd, wie folgt:

Benzylidenphenylhydroxylamin $C_6H_5N \overset{O}{\frown} CH \cdot C_6H_5$.

Benzyliden o-, m-, p-Tolylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot CH \overset{O}{\frown} \underset{(1)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2,\,3,\,4)}{CH_3}$

Benzyliden-p-Xylylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot CH \overset{O}{\frown} \underset{(2)}{N} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(1,\,4)}{(CH_3)_2}$

Benzyliden-m-Hydroxylaminbenzoësäure $C_6H_5 \cdot CH \overset{O}{\frown} \underset{(1)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$

Löb (Ztschr. f. Elektroch. 1896, 46) reduzierte den Nitrokörper in alkoholisch-salzsaurer Lösung oder in rauchender Salzsäure suspendiert, ferner in Gemischen von Essig- und Salzsäure. An Stelle von Salzsäure konnte auch Bromwasserstoffsäure verwandt werden. Er erhielt auf diese Weise aus Nitrobenzol o- und p-Chlor- resp. Bromanilin, welche durch Umlagerung aus dem Reaktionsprodukt von Phenyl-β-Hydroxylamin mit der Salz- oder Bromwasserstoffsäure, dem Phenylchlor- resp. Bromamin entstanden sein mussten, nach folgender Gleichung:

$$1.\ C_6H_5NO_2 + 4H = H_2O + C_6H_5 \cdot NH(OH)$$

$$2.\ C_6H_5 \cdot NH(OH) + HCl = H_2O + \underset{\text{Phenylchloramin}}{C_6H_5 \cdot NHCl}$$

$$3.\ \underset{\text{Phenylchloramin}}{C_6H_5 \cdot NHCl} = \underset{\text{o- und p-Chloranilin.}}{\text{o-, p-}C_6H_4Cl \cdot NH_2}$$

Eine analoge Reaktion versuchte Löb (Zeitschr. f. Elektroch. 1897, 471), in der Er-

wartung, Amidocarbonsäuren auf elektrolytischem Wege darstellen zu können, auszuführen, indem er Nitrobenzol in ameisensaurer Lösung mit Platin- resp. Bleielektroden reduzierte. So war die Bildung von Amidobenzoësäure zu erwarten,

$$1.\ C_6H_5NO_2 + 4H + H \cdot COOH = C_6H_5 \cdot NH \cdot COOH + 2H_2O$$

$$2.\ C_6H_5 \cdot NH \cdot COOH = C_6H_4\ COOH \cdot NH_2$$

Amidobenzoësäure

es resultierte jedoch hauptsächlich ameisensaures Benzidin, sodass die Reaktion also nicht in dem erwarteten Sinn verlief.

Später sind dann von Haber (Zeitschr. f. Elektroch. 1898, 77) die freien Hydroxylaminkörper dargestellt worden. Es gelang dieses dadurch, dass der Nitrokorper unter besonderen Vorsichtsmassregeln in verdünnter essigsaurer Lösung der elektrolytischen Reduktion unterworfen wurde. Durch die schwache Säure wurde die Umlagerungsgeschwindigkeit des Hydroxylaminkörpers in das Amidophenolderivat so verringert, dass sich grössere Mengen Hydroxylamin in dem Elektrolyten ansammeln und isoliert werden konnten. Haber erhielt auf diese Weise aus Nitrobenzol das Phenyl-β-Hydroxylamin und aus o-Nitrotoluol das o-Tolyl-β-Hydroxylamin.

Versuche, die einzelnen Reduktionsphasen bei der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper zu fixieren, stellte Löb (Zeitschr. f. Elektroch. 1898, 428) an, indem er den Nitrokörper in salzsaurer alkoholischer Lösung bei Gegenwart eines Kondensationsmittels, welches im Stande war, mit verschiedenen Zwischenstufen zu reagieren und isolierbare Produkte zu bilden, mit Bleikathoden reduzierte. Als solches verwandte er Formaldehyd und erhielt auf die Weise durch Variation der Spannung resp. der Stromdichte, wodurch es möglich war, die Reduktion bei einer bestimmten Stufe festzuhalten, Kondensationsproduke desselben mit dem Hydroxylaminkörper und dem Amin. So resultierte aus Nitrobenzol als Kondensationsprodukt von Phenyl-β-Hydroxylamin und Formaldehyd der p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol $\left(C_6H_4<^{NH(OH)}_{CH_2(OH)} - H_2O\right)x$, ferner aus Anilin und Formaldehyd der Methylendi-p-anhydroamidobenzylalkohol $\left(CH_2<^{NH - C_6H_4 - CH_2}_{NH - C_6H_4 - CH_2}>O\right)x$, und in salzsaurer Lösung bei Verwendung einer Platinkathode der Anhydro-p-amidobenzylalkohol $\left(C_6H_4<^{CH_2}_{NH}\right)x$ (Ber. d. D. Ch. Ges. 1898, 2037), polymere Verbindungen, welche auf rein chemischem Wege in analoger Weise dargestellt worden sind. Paranitroverbindungen reagierten bei der Reduktion in Gegenwart von Formaldehyd, wie Löb fand, in anderer Weise, da durch die besetzte Parastellung die Einwirkung des Aldehydes an derselben unmöglich wurde. Die Paranitroverbindung wurde in diesem Falle direkt zum Amin reduziert, welches dann mit dem Aldehyd ein Kondensationsprodukt bildete. Es ergab demnach die Reduktion des p-Nitrotoluols primär p-Toluidin, welches sich mit Formaldehyd zu Dimethylenditoluidin kondensierte.

$$\underset{(1)\qquad\qquad(4)}{NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3} + 2CH_2O = 2H_2O + \underset{(4)\qquad\qquad(1)}{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N}<^{CH_2}_{CH_2}>\underset{(1)\qquad\qquad(4)}{N \cdot C_6H_4CH_3}$$

p-Toluidin Formaldehyd Dimethylenditoluidin

Dieses wurde elektrolytisch weiterreduziert und bildete dann p-Dimethyltoluidin und p-Toluidin,

$$\underset{(4)\qquad\qquad(1)}{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N}<^{CH_2}_{CH_2}>\underset{(1)\qquad\qquad(4)}{N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3} + 4H = \underset{(1)\qquad\qquad(4)}{(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3} + \underset{(4)\qquad\qquad(1)}{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2}$$

Dimethylenditoluidin p-Dimethyltoluidin p-Toluidin.

welches letztere wiederum mit dem Aldehyd reagierte, bis etwa gleiche Mengen beider Körper entstanden waren, also etwa ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden sich gebildet hatte.

Es gelang bislang nicht, die niedrigste Stufe der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper, das Nitrosoderivat, zu isolieren. Dass dasselbe jedoch bei der Reduktion als Zwischenphase auftritt, beweist die Bildung der Azoxyverbindung. Letztere entsteht nämlich nach Untersuchungen von Bamberger und von Haber (Zeitschr. f. Elektr. 1898, 510) durch Vereinigung der Hydroxylaminverbindung mit dem Nitrosokorper. So Azoxybenzol aus Phenyl-β-Hydroxylamin und Nitrosobenzol $C_6H_5 \cdot NO$ nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot NH(OH) + C_6H_5 \cdot NO = H_2O + C_6H_5 \cdot N \overset{O}{\triangle} N \cdot C_6H_5$$

Ferner lieferte Haber den Beweis durch

die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols bei Gegenwart von Hydroxylamin und α-Naphthylamin, wobei sich aus dem Nitrosokörper Benzolazo - α - Naphthylamin bildete, ein Farbstoff, der sich durch seine Eigenschaften identifizieren liess.

$$C_6H_5 \cdot NO + NH_2(OH) + \alpha - C_{10}H_7 \cdot NH_2 = 2H_2O + C_6H_5N = N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$$

Benzolazo - α - Naphthylamin.

Zu erwähnen sind nun noch einige Nitrokörper, die bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung Verbindungen lieferten, welche sich von den im Vorhergehenden besprochenen Reduktionsprodukten wesentlich unterscheiden oder überhaupt nicht näher charakterisiert worden sind.

Durch elektrolytische Reduktion in konzentriert schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung stellt die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (D. R. P. 84607) zur Gewinnung von Triphenylmethanfarbstoffen aus Nitroleukokörpern vom Typus

$$\frac{R}{R} > C < \frac{C_6H_4NO_2\ (p)}{H}$$ Carbinole

vom Typus $\frac{R}{R} > C < \frac{C_6H_4NH_2}{OH}$ her. R bedeutet aromatische Radikale mit primaren, sekundaren und tertiären Amido- oder Hydroxylgruppen. Es wurde erhalten aus:

p - Nitrodiamido - o - Ditolylmethan → p - Triamido - o - Ditolylcarbinol,
p - Nitrotetraalkyldiamidotriphenylmethan → p - Triamidotetraalkyltriphenylcarbinol
p - Nittrodialkyldiamino - o - Ditolylphenylmethan
→ p - Triamidodialkyl - o - Ditolylphenylcarbinol,
p - Nitrodialkyldibenzyldiaminotriphenylmethandisulfosäure,
→ p - Triamidodialkyldibenzyltriphenylcarbinoldisulfosäure, ferner aus
p - Nitrodibenzyldiamido - o - Ditolylphenylmethandisulfosäure

ein violetter Farbstoff, und aus p - Nitrodiamidotriphenylmethan → p - Triamidotriphenylcarbinol oder p - Rosanilin.

Voigt (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 108) erhielt durch elektrolytische Reduktion von α-Nitronaphthalin $C_{10}H_7NO_2$ Nitrosostyrol $NO = C_6H_4 \cdot CH = CH_2$ und α-Naphthylamin $C_{10}H_7 \cdot NH_2$ in geringer Menge.

(Fortsetzung folgt.)

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1901.

Von *Dr. M. Krüger.* (Schluss.)

Sonstige anorganische Chemie.

Die Gewinnung des Ozons auf elektrolytischem Wege resp. die Konstruktion geeigneter Apparate beschaftigt die Erfinder immer noch aufs intensivste. In erster Linie suchen dieselben das Eintreten von Funkenentladungen hintanzuhalten. Zu diesem Zweck benutzt die Naamlooze Genootschap Industrieele Maatschappy Ozon (D. R. P. 120111) grosse Entladungsflachen und einen elektrischen Energieaufwand von 7—9 Watt pro qdm Oberfläche des Dielektrikums. Die Spannung des sekundaren Stromes beträgt höchstens 5000 Volt, dabei tritt eine kaum sichtbare Glimmentladung ein, die Wärmewirkung ist eine sehr geringe, und infolge dessen treten auch keine Stickstoffsauerstoffverbindungen auf. Die Elektroden, die an dem Dielektrikum, Glas, anliegen, werden durch mit zahlreichen Spitzen bedeckte Platten oder Gewebe gebildet. Spitzenelektroden verwendet auch Andreoli (Engl. Pat. 1356 v. 1900), das Dielektrikum besteht aus dunnen grossen Glasplatten. Yarnold (D. R. P. 117563) bringt zwischen die Elektroden eine grössere Anzahl von Dielektriken an, zwischen welchen Kanäle für den Durchgang der Luft vorhanden sind. Der Hauptvorzug dieser Anordnung besteht darin, dass hochgespannte Ströme verwendet werden können, ohne die Apparate zu zerstören. — In dem Apparat von Otto (D. R. P. 120688), welcher kein Dielektrikum besitzt, wird die Gefahr der Bildung von Lichtbogen dadurch ausgeschaltet, dass die in einem kastenförmigen Raum aus Metall, welches die eine Elektrode bildet, befindliche andere Elektrode besonderer Konstruktion rasch rotiet, wodurch eine starke Luftzirkulation entsteht, die eventuelle Lichtbögen rasch ausbläst. — Bei dem Ozonisator von Lamprey (U. S. A. P. 648764) ist die eine Elektrode zwischen zwei Glasplatten angeordnet, während die andere Elektrode aus Metallkugeln besteht,

welche mit grösseren Glaskugeln auf Drähte perlschnurartig aufgereiht sind. Dadurch wird genügender Raum für den Durchgang der zu ozonisierenden Gase geschaffen. — F. Krall[120]) beschreibt die Ozonapparate von Abraham und Marnier, die sehr stark gekühlt werden, um die Bildung von Stickoxyden zu vermeiden, und ihre Verwendung zur Sterilisierung von Trinkwasser in Lille. Ueber die Trinkwasserreinigung durch Ozon nach dem System Siemens & Halske macht Gg. Erlwein[121]) interessante Angaben. Eine sehr wichtige Verwendungsart des Ozons, nämlich zur Darstellung von Permanganat, ist Fr. Bayer & Cie. (D. R. P. 118232) patentiert worden. Leitet man nämlich Ozon in eine Lösung einer Manganatschmelze ein, so entsteht Permanganat, ohne dass sich Braunstein abscheidet. Das Permanganat scheidet sich allmählich aus der Lauge aus, es wird abfiltriert und die Lauge nach dem Eindampfen zum Erschmelzen neuen Braunsteins verwendet.

Eine elektrolytische Wasserzersetzungsanlage nach System Schoop ist in dieser Zeitschr. VII, 224 beschrieben. Die Elektroden dieser Apparate sind aus Blei hergestellt, dadurch zwar der Nutzeffekt etwas herabgedrückt, weil die Spannung etwas höher liegt als bei alkalischen Elektrolyten, dafür sind die Anschaffungskosten geringer, und die Apparate besitzen grössere Haltbarkeit. W. Dürer[122]) behandelt in ganz kurzen Umrissen die Gesichtspunkte, welche für die kommerzielle Elektrolyse des Wassers von Bedeutung sind, und schildert die Verwendungen des Wasserstoffs und Sauerstoffs. — Die Apparate der Elektrizitäts-Aktiengesellschaft von Schuckert & Cie. für die Elektrolyse des Wassers bestehen aus gusseisernen Wannen, in welchen eine entsprechende Anzahl von Glocken eingebaut sind, die zum Auffangen der entwickelten Gase dienen. Als Elektrolyt wird eine 15%ige Lösung von Natriumhydroxyd verwendet, die zur Zersetzung nötige Spannung ist per Zelle 2,8—3 Volt. Am besten arbeiten die Apparate bei einer Temperatur von 70°, die durch die Stromwärme aufrecht erhalten wird, wenn man die Apparate mit guten Wärmeisolatoren umgiebt. Die normalen Apparate von 660 mm Länge, 450 mm Breite und 380 mm Höhe, für eine Stromstärke von 660 Amp. berechnet, enthalten 50 l Lauge und erzeugen pro Stunde 220 l Wasserstoff und 110 l Sauerstoffgas von 15° und 760 mm Druck.

Ein Verfahren zur Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff ist C. F. Röhringer & Söhne (D. R. P. 117129)[123]) patentiert worden. Bei demselben dienen Mangansalze als Sauerstoffüberträger. Es genügen schon ganz geringe Mengen der Mangansalze, um beispielsweise an der Anode eingeleitetes Schwefeldioxyd in Schwefelsäure umzuwandeln etc. Auch Braunstein kann dabei dargestellt werden. Anode ist Blei. — Einen Apparat zur industriellen Fabrikation des Fluors haben zwei Schüler Moissan's: C. Poulenc und H. Meslans[124]) angegeben. Der Hauptteil des Apparates, das Gefäss, besteht aus Kupfer, es ist mit der Anode in Verbindung, so dass sich die innere Wand sofort mit einer isolierenden Schicht von Fluorkupfer bedeckt und vom Fluor nicht mehr weiter angegriffen wird. Die Details der Apparate für industrielle und Laboratoriumszwecke sind durch Zeichnungen bestens illustriert.

Ber Suler[125]) hat eine sehr verdienstvolle Arbeit über die elektrolytische Reduktion von Nitriten durchgeführt. Nach der ausführlichen Besprechung der darauf bezüglichen Litteratur und der analytischen Bestimmungsmethoden der entstehenden Produkte schildert er die elektrolytischen Versuche selbst. Als Kathode verwendet er ein Zinkblech, als Anode Platin, welches in einer Kaliumkarbonatlösung eingetaucht war. Die Versuche wurden mit dem Kaliumnitrit vorgenommen, Reduktionsprodukte sind Hydroxylamin und Ammoniak, deren Mengenverhältnisse mit der Konzentration der Lösung, Stromdichte und Temperatur variieren.

Durch Elektrolyse von Ammonsalzen bei 0° mit einer Quecksilberkathode hat A. Coehn[126]) Ammoniumamalgam erhalten, das sich als wirkliches Metallamalgam erweist dadurch, dass es, in Verbindung mit Kupfersulfatlösung gebracht, an einem Platinblech Kupfer abscheiden konnte. — A. Miolati (D. R. P. 112682) stellt Ammoniumperchlorat durch Umsetzung von elektrolytisch aus Calciumchlorid gewonnenem Calciumperchlorat mit Ammoniumchlorid her, wobei er immer wieder das zur Durchführung der Reaktion nötige Calciumchlorid erhält.

Ueber die Bildung von überchlorsauren Salzen durch Elektrolyse handelt eine Arbeit

[120]) Diese Zeitschr. VIII. 99.
[121]) Schillings Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1901. No. 30.
[122]) Diese Zeitschr. VIII. 1.
[123]) Diese Zeitschr. VIII. 189.
[124]) Diese Zeitschr. VII. 192.
[125]) Zts. f. E. VII. 831.
[126]) Zts. anorg. Ch. 25. 430.

von F. Winteler[127]), in welcher er die Bedingungen, die bei der Elektrolyse von Chloraten und Chloriden zur Gewinnung von Perchlorat innegehalten werden müssen, darlegt. — Gegenüber der elektrolytischen Gewinnung von Perchloraten aus Chloraten bietet die Darstellung der überjodsauren Alkalien Schwierigkeiten. Nimmt man die Elektrolyse ohne Diaphragma vor, so wird das vorhandene Kaliumjodat so lange reduziert, bis ein gewisses Verhältnis von KaS : $KaJO_3$ gebildet ist, dessen Elektrolyse nun nichts anderes liefert, als Oxydation von KaJ an der Anode und Reduktion von $KaJO_3$ an der Kathode. Oxydation zu überjodsaurem Alkali tritt also nicht ein. Auch ein Zusatz von Kaliumchromat, der allerdings die reduzierende Wirkung an der Kathode zum Teil unterdrückt, lieferte kein brauchbares Resultat. Als aber alkalische Lösungen und Diaphragmen angewandt wurden, trat Bildung von Perjodat ein, welche mit der Konzentration der Alkalilauge und der Stromdichte sich steigert, während bei Temperaturerhöhung eine Abnahme eintritt. Ferner wurde Perjodat erhalten durch Zusatz von Chloriden, Sulfaten und Nitraten, wobei die ersteren Zusätze unter Umständen gleichzeitig in höhere Oxydationsstufen übergingen.

Die Darstellung metallischen Chroms durch Elektrolyse wässeriger Lösungen gelang B. Neumann[128]). Als Elektrolyt dienten Lösungen von Chromchlorid, -sulfat und -acetat, welche mit Kathoden aus Kohle und Anoden aus Platin, Blei oder Kohle unter Anwendung eines Diaphragmas der Stromwirkung unterworfen wurden. Wichtig ist dabei sehr gute Bewegung des Elektrolyten, um die Verarmung an Chromionen an der Kathode zu verhindern. Die günstigste Stromdichte beträgt 13—20 Amp., dann liefert das Chlorid etwa 89,5, das Sulfat etwa 86% Stromausbeute. Weniger günstig sind Acetatlösungen. Das Elektrolytchrom hat die Eigenschaft des Nickels, von der Kathode abzuspringen, wenn es eine bestimmte Dicke erreicht. Es ist sehr rein, zeigt wie das Goldschmidt'sche Chrom zwei verschiedene Zustände, den aktiven und passiven, dagegen treten periodische Erscheinungen beim Behandeln mit Säure nicht auf. Das Potential des Chroms bezogen auf die Normalelektrode beträgt in Sulfatlösung 0,258 V., steht also zwischen dem von Zink und Cadmium. Der Zersetzungspunkt in fünffach normaler Sulfatlösung ist 1,898 V.

Die durch ihre grosse Reduktionskraft ausgezeichneten Chromosalze lassen sich nach einem Patent von C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim (D. R. P. 115463) nun in fester Form durch elektrolytische Reduktion darstellen. Zur Gewinnung des Chromosulfats wird eine Lösung von 500 Gewichtsteilen Chromosulfat, 500 Raumteilen Wasser und 250 Raumteilen conc. Schwefelsäure mit Blei-Kathoden bei 10—15 Amp. Stromdichte pro qdm Kathodenfläche elektrolysiert. Aehnlich kann für die Darstellung des Chromochlorürs verfahren werden.

Eine sehr merkwürdige Erscheinung bei der Elektrolyse von gesättigter Ammonnitratlösung mit Eisenkathoden, die Haber zuerst beobachtete, hat A. Kaufmann[129]) einem näheren Studium unterworfen. Wird nämlich diese Elektrolyse bei niedriger Temperatur und mit kleiner Stromdichte (0,02 Amp. pro qdm) ausgeführt, so löst sich Eisen von der Kathode zu einer goldgelben Flüssigkeit, die durch Erhitzen schwarzes, magnetisches Eisenoxyduloxyd als ein unfühlbares Pulver abscheidet. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist Fe_8O_{11}. Es wird also unter dem Einfluss von Ammonnitrat und Ammoniak Eisen aufgelöst, und dies gelang auch auf rein chemischem Wege, als eine gesättigte stark ammoniakalische Lösung von Ammonnitrat mit metallischem Eisen stehen gelassen wurde. Ammonsulfat und Ammoniumchlorid geben unter gleichen Verhältnissen nur eine ganz geringe Wirkung, doch tritt bei Steigerung der Temperatur auch eine stärkere Lösung von Eisen ein. Dabei entweicht Wasserstoff, es kann also die lösende Wirkung nicht vom Luftsauerstoff herrühren. Die Lösung, welche das Eisen enthält, ist als eine ammoniakalische Ferroammonnitratlösung aufzufassen, und zwar enthält dieselbe, wie Ueberführungsversuche zeigen, ein komplexes Eisenammoniakkathion. — Eine Experimentaluntersuchung über die Korrosion von Eisen unter verschiedenen Bedingungen veröffentlicht C. Hambuechen[130]). Die Bildung von eisensauren Salzen durch Elektrolysen von Eisenanoden in Alkalilaugen, welche schon Haber veröffentlicht hatte, ist von W. Pick[131]) einer durchgreifenden Untersuchung gewürdigt worden.

Pfanhauser[132]) hat durch Versuche dargethan, dass das zur Elektrolyse gewöhnlich verwendete Nickelammonsulfat ein kom-

[127]) Zts. f. E. VII. 635.
[128]) Zts. f. E. VII. 656.

[129]) Zts. f. E. VII. 733.
[130]) Elektrochem. and Metallurgist 1. 73.
[131]) Zts. f. E. VII. 714.
[132]) Zts. f. E. VII. 698.

plexes Salz vorstellt, das in konzentrierter Lösung in 2 NH_4^+ und Ni $(SO_4)_2^{--}$ Ionen, in verdünnteren dagegen ganz oder teilweise in die Komponenten dissociiert ist. Bei der Elektrolyse wird also an der Kathode eine Zersetzung des komplexen Salzes eintreten, während es an der Anode komplex bleibt und Veranlassung zur Abscheidung von dem Doppelsalz an einer Nickelanode wird. Ferner tritt an der Anode Oxydation des Nickelsulfats in Niccolisulfat ein, wodurch eine bedeutend höhere Polarisation entsteht, als vorher. Das Niccolisulfat erfährt aber leichte Hydrolyse und geht in Nickelsesquioxydhydrat und Schwefelsäure über. Die Abscheidung des Nickels aus dem Doppelsalz ist unter gewöhnlichen Verhältnissen eine secundäre, bei grosseren Verdünnungen wird sie primär, und dann ist der entstehende Nickelniederschlag pulverig und dunkelgefärbt.

Eine elektrolytische Reinigung von Quecksilber bewerkstelligte Woolsey Mac. A. Johnson[133]) dadurch, dass er dasselbe als Anode in ein Bad von 4% Ka NO_3 und 17% Salpetersäure bringt und mit einer Kohlekathode bei 1 Volt Spannung elektrolysiert. Zur Entfernung von Silber aus dem Quecksilber setzte er noch Kaliumchlorid zu, um die Konzentration der Silberionen zu verringern. — Zur Darstellung von reinem Ceroxyd benützt J. Sterber[134]) die elektrolytische Oxydation von Ceronitrat zu Cerinitrat, wodurch sich dasselbe von den anderen Erden mit Leichtigkeit trennen lässt.

Analytische Chemie.

Die auf diesem Gebiete veröffentlichten Arbeiten sind meist unternommen worden, um bestehende elektroanalytische Methoden zu prüfen oder Angriffe auf solche zurückzuweisen. So hat E. Goeke[135]) eine grosse Anzahl der bekannten elektroanalytischen Methoden der Metallfällung auf ihre Genauigkeit geprüft und dabei allerdings Resultate erhalten, die von denen anderer Forscher ziemlich abweichen. Weiter hat er Versuche über die etwaigen Verunreinigungen der Metallniederschläge durch Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel angestellt, die aus den Zusätzen stammen können. Wichtig ist die Beobachtung, dass das Eisen, im Gegensatz zu den Angaben von Avery und Dales, aus oxalsauren Lösungen vollständig frei von Kohlenstoff sich abscheidet, wenn man nur die Spannung nicht zu hoch nimmt, ebenso enthalten Kupfer, Nickel, Zink aus Ammonoxalatlösung gefällt, keinen Kohlenstoff. Aus weinsauren und citronensauren Eisenlösungen ist dagegen in Uebereinstimmung mit anderen ein kohlenstofffreier Niederschlag nicht erhalten worden. Aus Cyanidlösungen, die zur Füllung von Silber und zur Trennung dieses Metalls von Kupfer in Gebrauch stehen, scheidet sich eine kleine Quantität Kohlenstoff mit ab, die aber die Resultate nicht beeinträchtigt. Phosphorsaure Lösungen führen immer zu phosphorhaltigen Niederschlägen, weil die Phosphorsäure unter diesen Bedingungen an der Kathode immer zu Metall reduziert wird. Aus Sulfidlösungen fällt kein Schwefel an der Kathode mit aus, dagegen lässt sich aus Sulfatlösungen auch Schwefel kathodisch abscheiden. W. H. Fulweiler und E. F. Smith[136]) haben die Exaktheit der Trennung des Silbers von Kupfer, oder von Kupfer und Cadmium, von Kupfer, Cadmium und Zink, von Kupfer, Cadmium, Zink und Nickel aus Cyanidlösungen bei einer Spannung von 1,2—1,25 Volt durch zahlreiche Versuche dargethan. In gleicher Weise haben O. Roscoe-Spare und E. F. Smith[137]) Versuche über die elektrolytische Trennung des Quecksilbers von Kupfer veröffentlicht, welche beweisen, dass dieselbe aus cyankalischer Lösung mit 1,2—1,9 Volt Spannung gut gelingt. Die schon von Smith vor 20 Jahren beschriebene Molybdänbestimmungsmethode haben Lily G. Kollock und E. F. Smith[138]) weiter ausgebaut. Das Molybdat wird unter Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure mit 0,1 Amp. und 4 Volt bei 75° elektrolysiert, dabei scheidet sich an der Kathode ein schwarzer Niederschlag von Molybdänsesquioxydhydrat aus. Dieser Niederschlag wird in Salpetersäure aufgenommen und abgedampft, wodurch er in Molybdänsäure übergeht. Um Molybdänglanz zu analysieren, wird derselbe mit einer Mischung von Alkalikarbonat und Nitrat geschmolzen, wodurch Alkalimolybdat entsteht, welches dann der Elektrolyse unterworfen wird. Die beiden Forscher haben auch die Bestimmung des Urans durch Elektrolyse in Form des Oxyds durchgeführt[139]). Sie fanden, dass eine Trennung von Eisenoxyd nicht gelingt, und dass Chromalaun die Fällung des Ur_3O_8 vollständig verhindert. Die Fällung geschieht in der essigsauren

[133]) Electr. World and Engineering 37. 634.
[134]) Compt. rend. 133. 221.
[135]) Diss. Bonn 1900.
[136]) Journ. of the Americ. chem. Soc. 23. 582.
[137]) Journ. of the Americ. chem. Soc. 23. 579.
[138]) Journ. of the Americ. chem. Soc. 23. 669.
[139]) Journ. of the Americ. chem. Soc. 23. 607.

oder neutralen Uranylnitrat- resp. Sulfatlösung mit einer Spannung von 2,25 Volt und 0,02— 0,04 Amp. pro qdm Kathodenfläche. Sehr gut lässt sich das Uran trennen von Calcium, Barium, Magnesium und Zink.

Die Fällung des Antimons aus seinem Sulfosalz durch Elektrolyse unter Anwendung eines Diaphragmas haben H. Ost und W. Klaproth[140]) studiert. Bei der gewöhnlichen Antimonbestimmung aus Natriumsulfidlösung kann am Schlusse der Fällung das an der Anode entstehende und zur Kathode fliessende Polysulfid wieder auflösend auf das abgeschiedene Antimon einwirken, wodurch die Resultate beeinträchtigt werden. Eine quantitative Ausscheidung lässt sich nun unter allen Umständen erzielen, wenn man ein Diaphragma anwendet und die Antimonlösung an die Kathode bringt. Dabei ist genügender Zusatz von Natriumsulfid notwendig, weil sonst das Antimon in die Anodenabteilung wandert und dort als Antimonsulfid abgeschieden wird. Das an der Anode vorhandene Natriumsulfid geht in Polysulfid über und wird zuletzt zu Thiosulfat oxydiert. A. Hollard[141]) verwendet zur Verhinderung des Wiederauflösens des Antimons durch Polysulfid eine besondere Anordnung von Anode und Kathode, die er im Bull. de la soc. chim. de Paris (3) 23. 291 beschreibt. Der Nachteil, dass sich im Natriumsulfid auch Kupfer löst und dann mit dem Antimon an der Kathode niedergeschlagen wird, lässt sich beseitigen, dass man der Schwefelnatriumlösung noch Cyankalium zusetzt, wodurch das Kupfer in die komplexe Verbindung übergeführt wird, aus der es sich bei verhältnismässig niederen Spannungen nicht abscheidet. Die Bestimmung des Antimons im Handelszinn gelingt ebenfalls in solcher cyankalischer Natriumhydrosulfidlösung.

Eine schnelle und exakte Methode zur Bestimmung von Kupfer in Kiesen hat O. N. Heidenreich[142]) angegeben. Darnach werden 2—5 g des Kieses in Königswasser gelöst, die Salpetersäure abgedampft, 5 ccm Salzsäure und 10 ccm Wasser zugesetzt und nach dem Verdünnen auf 100 ccm mit Aluminiumblech auf dem Sandbad erhitzt. Nachdem die Lösung farblos geworden ist, wird filtriert, der Rückstand von Aluminium und Kupfer ausgewaschen, hierauf in Salpetersäure gelöst und das Kupfer elektrolytisch bestimmt.

[140]) Zts. f. angew. Ch. 1900, 827.
[141]) Eclairage électr. 26. 165.
[142]) Zts. f. analyt. Chem. 40. 15.

Ueber die Metallanalyse durch Elektrolyse handelt ein Referat von C. Nathan[143]).

Organische Elektrochemie.

Von grösster Wichtigkeit auf diesem Gebiete sind die elektrolytischen Reduktionsprozesse, welche vielfach zu Farbstoffen oder Ausgangsmaterialien fur die Gewinnung solcher führen. Umfangreiche Versuche zur elektrolytischen Benzidindarstellung hat W. Löb[144]) ausgeführt und dabei die Bedingungen festgestellt, welche bei der Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung zu Benzidin, bei der Reduktion des Azobenzols, des Nitrobenzols zu Azobenzol oder Azoxybenzol und Benzidin innegehalten werden müssen, um die grösstmöglichen Ausbeuten zu erhalten. Besonders der Einfluss des Kathodenmaterials wurde in ausführlicher Weise studiert. In einer zweiten Mitteilung[145]) behandelt er die Punkte, welche für die Reduktion des Azoxybenzols in wässerigen, salzsauren Suspensionen massgebend sind. Ein Verfahren von Löb, bei welchem die Nitrokörper in alkalischer Suspension zuerst zur Azoxystufe und dann in saurer Lösung weiter reduziert werden, wodurch das entstehende Hydrazobenzol direkt in Benzidin umgelagert wird, ist durch D. R. P. 116467[146]) geschützt. Bei dem Verfahren der chemischen Fabriken vorm. Weiler-Ter Mer in Uerdingen (D. R. P. 116871)[147]) zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen werden die Nitrokörper zuerst in alkalischer Lösung bis zum Azokörper reduziert und dann in stark saurer Lösung weiter in Benzidin verwandelt.

Ein von W. Löb (D. R. P. 116336)[148]) gefundenes Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe auf elektrolytischem Wege besteht darin, dass man aromatische Amidokörper mit Salssäure nicht ganz absättigt, darin Nitrokörper auflöst und nun der reduzierenden Wirkung des Stromes aussetzt. Es entstehen dabei Farbstoffe, welche Aehnlichkeit mit den Indulinen und Nigrosinen besitzen. — Die Farbenfabriken vorm F. Bayer & Cie. (D. R. P. 121899) benutzen zur Herstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen die Elektrolyse von Emulsionen der Nitrokörper in alkalischen Mitteln, welche noch Metalloxyde von Zink, Blei oder Zinn gelöst enthalten. Als Kathode dient ein Blei- oder Nickelrohr, durch welches Wasser zur Kühlung

[143]) The Electrochemist and Metallurgist 1. 46.
[144]) Zts. f. E. VII. 320 u. 333.
[145]) Zts. f. E. VII. 597.
[146]) E. Z. VIII. 189.
[147]) E. Z. VIII. 164.
[148]) E. Z. VIII. 140.

fliesst. Die Kathodenlauge wird durch ein kraftiges Ruhrwerk in starker Bewegung gehalten.

Die direkte Reduktion von Nitrokörpern zu Aminen gelingt durch ein sehr elegantes Verfahren von C. F. Boehringer & Söhne (D. R. P. 117007)[149]), durch Anwendung einer indifferenten Metallkathode und Zusatz eines Kupfer-, Eisen-, Chrom-, Blei- oder Quecksilbersalzes oder durch Anwendung der betreffenden Metalle in feinverteilter Form als Kathode. Ein anderes Verfahren der gleichen Firma zu diesem Zweck (D. R. P. 116942) benutzte eine Zinnkathode oder eine andere Elektrode und ein Zinnsalz, welches Veranlassung zur Abscheidung von Zinn giebt. Die Stromdichte, die man dabei benutzen kann, ist sehr hoch, 18 Amp. pro 9 qdm, doch muss man dann kühlen. Der Hauptwert dieser elektrolytischen Methode liegt darin, dass man eine vollkommen metallsalzfreie Lösung des salzsauren Amins erhält, die sich sehr leicht auf das freie Amin verarbeiten lässt. — Die Reduktion von Nitrokörpern zu Aminen haben auch K. Elbs und F. Silbermann[150]) durchgeführt, wobei sie Zinkkathoden oder Kupferkathoden und Zinkchlorid in der Lösung benutzten. Die Ausbeute an Anilin betrug 66—75 % der theoretischen, daneben entstanden geringe Mengen von Benzidin, p-Aminophenol und p-Chloranilin. Bei Ersatz der Salzsäure durch Schwefelsäure wird die Menge des Amidophenols stark erhöht. Ebenso verhalten sich die Nitrotoluole, das o-Nitrotoluol liefert in salzsaurer Lösung 65—90 % an Toluidin, Spuren von o-Toluidin, Aminokresol und p-Chlor-o-Toluidin. In schwefelsaurer Lösung bildet sich viel Aminokresol. p-Nitrotoluol wird zu 60—84 % zu p-Toluidin reduziert, Nebenprodukte treten nur ganz untergeordnet auf. Auch mit einer Bleikathode lassen sich in schwefelsaurer Lösung die Amine mit sehr guter Ausbeute erhalten, Anilin zu 90 %, ebenso o-Toluidin.

A. Chilesotti[151]) hat das Verfahren von Boehringer zur Gewinnung von Aminen direkt aus Nitrokörpern, bei welchem der Kathodenflüssigkeit ein Zinn- oder Kupfersalz zugesetzt wird, einer näheren Prüfung unterzogen und dabei nicht nur die hohe Bedeutung dieser Methode bestätigen, sondern auch eine Erklärung des Reaktionsmechanismus beibringen können. Es zeigt sich nämlich, dass die Reduktion unter gleichzeitiger Mitwirkung der sich bei der Elektrolyse pulverig oder schwammig abscheidenden Metalle erfolgt, indem diese immer wieder in Lösung gehen, so lange noch Nitrokörper vorhanden sind. Erst nach vollkommener Reduktion desselben bleiben sie dauernd ausgeschieden. Dieses wieder in Lösung-Gehen des Metalles gelingt nicht ohne dass der Strom wirkt, es kann also nicht das Nitrobenzol sein, das die Lösung bedingt, sondern ein durch den Strom daraus entstehendes Zwischenprodukt. Als solches käme vornehmlich Phenylhydroxylamin in Betracht, das mit grosser Schnelligkeit Kupferschwamm zu oxydieren vermag, wobei es selbst in den Amidokörper übergeht. Doch kann auch besonders bei Anwendung von Zinnsalzen eine direkte Einwirkung des Nitrokörpers auf das Zinn erfolgen.

Durch die Elektrolyse einer schwefelsauren alkoholischen Lösung von o-Nitroanthrachinon erhielt Joh. Möller[152]) unter Anwendung einer Platinkathode und 1 Amp. Stromdichte das o-Amidoanthrachinon als roten Körper in 70 % Ausbeute. Daneben scheint noch ein farbstoffartiger Körper vielleicht ein p-Oxy-o-Amidoanthrachinon, entstanden zu sein. Möller hat die elektrolytische Reduktion des o-Nitroanthrachinons auch in alkalischer Lösung vorgenommen und dabei nur o-Amidoanthrachinon erhalten. Ferner hat er das 1,5-Dinitroanthrachinon in alkalisch schwefelsaurer Lösung mit 1,1 Amp. Stromdichte und Platinkathode reduziert und 1,5 Diamidoanthrachinon in geringer Menge, der Hauptsache nach einen in Natronlauge mit blauer Farbe löslichen Körper isoliert. Auch der sogenannte α-Dinitroanthrachinon liefert ein Diamidoanthrachinon und einen blauen Körper.

Die elektrochemische Reduktion des m-Nitrodimethyl-p-Toluidins lieferte J. Pinnor[153]) in geringer Ausbeute Dimethyltoluylendiamin, daneben Dimethylbenzinidazol.

Das bei der rein chemischen Reduktion von Azokörpern zu Aminen benötigte Zinn wollen C. F. Böhringer u. Söhne (Engl. Pat. 19879 v. 1901) dadurch wieder gewinnen, dass sie beispielsweise bei der Reduktion von p-Amidoazobenzol die durch Reduktion mit Zinnschwamm und Salzsäure erhaltene Lösung als Kathodenflüssigkeit unter Anwendung einer geeigneten Kathode mit 18 Amp. pro qdm behandeln, wodurch Zinnschwamm entsteht, der von der reduzierten Flüssigkeit abfiltriert und zu neuer Reduktion verwendet wird.

[149]) E. Z. VIII. 189.
[150]) Zts. f. E. VII. 589.
[151]) Zts. f. E. VII. 768.
[152]) Zts. f. E. VII. 741.
[153]) Journ. f. prakt. Chem. 63, 352.

E. Merck hat sich die Darstellung von Isopropylalkohol und Pinakon durch elektrolytische Reduktion des Acetons patentieren lassen (D. R. P. 113719). Diese Reduktion gelingt in saurer und alkalischer Lösung unter Verwendung einer Bleikathode; aus 100 Teilen Aceton lassen sich so 40 Teile Isopropylalkohol und 20 Teile Pinakon erhalten.

Ueber die elektrochemische Reduktion von Ketonen handelt noch eine kurze Mitteilung von K. Elbs[154]), in welcher er die stark reduzierende Wirkung des elektrolytischen Wasserstoffs gegenüber der Wirkung von Zinkstaub und Eisessig betont. Für die Darstellung rein aromatischer Alkohole aus Ketonen (z. B. des Benzhydrols) bietet die Elektrolyse in schwach alkalischer Lösung ganz besondere Vorteile, weil dabei fast theoretische Ausbeuten erhalten werden.

Durch Reduktion von Tropinen in schwach saurer Lösung entsteht nach dem D. R. P. 115517 von E. Merck neben Tropin noch ψ-Tropin in 50% Ausbeute.

Die elektrolytischen Reduktionsversuche an Carbonylverbindungen haben Julius Tafel und seine Schüler an vielen Beispielen weitergeführt. So haben Tafel und A. Weinschenk[155]) das 3-Methylxanthin zu 3-Methyldesoxyxanthin und das Heteroxanthin zu Desoxyheteroxanthin reduziert. Methyluracil[156]) konnten sie in Methyltrimethylenharnstoff und 1,3-Diaminobutan überführen. Barbitursäure[157]) lieferte Hydrouracil und Trimethylenharnstoff. Gemeinsam mit B. Ach[158]) gelang Tafel die Reduktion des Xanthins und des Guanins. Auch Harnsäure liess sich elektrolytisch reduzieren[159]), wobei Puron als Hauptprodukt und Tetrahydroharnsäure entstanden, letztere durch eine gemässigte Reduktion[160]). Ebenso sind methylierte Harnsäuren der elektrolytischen Reduktion zugänglich[161]).

Zur Darstellung von Chinon und Hydrochinon aus Benzol benutzt Kempf (D. R. P. 117251) die Elektrolyse. Soll Chinon dargestellt werden, so bringt man eine Suspension von 10%iger Schwefelsäure mit Benzol in den Anodenraum und benutzt als Anode ein Bleiblech. Wird das so gebildete Chinon hierauf in den Kathodenraum gebracht, so entsteht durch Reduktion Hydrochinon. Bei der elektrolytischen Oxydation von Toluol in alkoholisch schwefelsaurer Lösung hat K. Puls[162]) Benzaldalyd, Benzoësäure und ihren Aethylester, sowie p-Sulfobenzoesäure erhalten. — Die elektrochemische Oxydation des Tropins und Pseudotropins zu Tropinon gelingt nach dem D. R. P. 118607 von E. Merck mit Bleianoden und unter Anwendung eines Diaphragmas in alkalischer wie in saurer Lösung bei niedriger Temperatur. Die Verwendung von Mangansalzen als Sauerstoffüberträger bei elektrolytischen Oxydationen, welche C. F. Böhringer und Söhne patentiert wurde (D. R. P. 117129), gestattet die Oxydation des Anilins zu Chinon, von p-Nitrotoluol zu p-Nitrobenzoesäure, von Hydrochinon zu Chinon.

H. Zehrlant[163]) beabsichtigte nach der Methode der Messung der Zersetzungsspannung die Einwirkung elektrolytisch an der Anode abgeschiedener Halogene auf Phenol zu studieren. Es zeigte sich bei einer salzsauren Lösung, dass bei 0,862 Volt anodischen Potentials gegenüber einer Wasserstoffelektrode ein Knick in der Stromkurve auftrat, der aber nicht einer Chlordepolarisation, sondern einer Sauerstoffpolarisation zukommt. Das Produkt war ein brauner amorpher Körper, der kein Chlor enthielt. Ebenso wurde bei Benutzung einer jodwasserstoffsauren Phenollösung eine Jodierung des Phenols nicht erreicht. Dagegen lieferte die Untersuchung einer Lösung von Phenol in Bromwasserstoffsäure das gewünschte Resultat, es entstanden aber nur so geringe Mengen des Bromproduktes, dass dasselbe nicht genau untersucht werden konnte.

Nach dem Patent (D. R. P. 116881) des Pharmazeutischen Instituts L. W. Gans in Frankfurt a. M. werden fluorsubstituierte Eiweisskörper dadurch erhalten, dass man in einer wässerigen Lösung von Fluorwasserstoffen oder fluorwasserstoffsauren Salzen die Eiweisskörper aufschlämmt oder löst und mittels einer Platinanode der Stromwirkung unterwirft. — Zum Bedrucken und Beschreiben von Papier und Geweben auf elektrolytischem Wege verwenden W. Friese-Greene (D. R. P. 118205) organische Substanzen, die ausserordentlich leicht oxydiert werden, z. B. photographische Entwickler wie Hydrochinon, Metol, ($C_6H_3 \cdot OH \cdot CH_3 \cdot NHCH_3$ 1,2,4) Amidol ($C_6H_3 \cdot OH \cdot [NH_2]_2$ 1,2,4), welche braun färben und Glycin ($C_6H_4[CH_2COOH] - OH$ 1, 4), welches blau färbt.

154) Zts. f. E. VII. 644.
155) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3369.
156) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3378.
157) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3383.
158) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1165.
159) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 258.
160) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1181.
161) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 279.

162) Chem. Ztg. 25, 203.
163) Zts. f. E. VII. 501.

Eine elektrolytische Modifikation der Sandmeyer-Gattermann'schen Methode hat schon früher E. Votoček angegeben. In Gemeinschaft mit J. Sebor[164]) hat er dieselbe auf Nitramine angewendet, um die Amidogruppe durch Chlor oder Brom zu ersetzen. Fluor anstelle der Amidogruppe einzuführen, gelangt nicht. Bei einigen Aminen, wie α-Naphthylamie, p-Aminophenol und Phenylendiamin machte der Ersatz der Amidogruppe durch Chlor und Brom Schwierigkeiten.

Sehr merkwürdige Resultate hat Crotognio[165]) bei der Elektrolyse von Aminen mit Quecksilberkathoden erhalten. Es zeigte sich dabei, dass nur einfache Amine, wie Mono- und Dimethylamin, Aethylamin, Hydrazin vom Quecksilber in Form ihrer Ammoniumamalgame aufgenommen wurden, während die höheren Trimethylamin, Tetramethylamoniumhydroxyd keine Amalgame liefern. Während nun aber das Monomethylammoniumamalgam sich wieder in Wasserstoff und Monomethylamin zersetzt, wird bei der Zersetzung des Dimethylamins nur Monomethylamin erhalten, indem aus dem Komplex sich CH_2, vielleicht in Form von Aether abspaltet. Aethylendiamin liefert auch ein normal sich zersetzendes Amalgam, Hydroxylamin dagegen wird kathodisch reduziert.

Die Elektrolyse der Alkalisalze fetter Oxydsäuren hat J. Hamonet[166]) studiert und dabei bestätigen können, dass für gewöhnlich keine synthetischen Produkte aus denselben entstehen. Nur die β-Oxysäuren bezw. deren Aether liefern solche in bescheidenem Grade. So ergab die Elektrolyse des Amyläther-β-Oxypropion-sauren Kaliums den 1,4 Butandioldiamyläther. Die Elektrosynthese der Dekamethylendicarbonsäure hat G. Komppa[167]) aus dem pimelinsauren Esterkaliumsalz erreicht.

Pyrogenetische Zersetzungen organischer Körper durch den elektrischen Strom hat W. Löb[168]) unter Verwendung des Lichtbogens oder stark erhitzter Drähte ausgeführt. Beim Methylalkohol erhielt er Ameisensäure, Methan, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Acetylen; Eisessig lieferte Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure und gesättigte, sowie ungesättigte Kohlenwasserstoffe; Benzol ergab unter starker Verkohlung fast nur Wasserstoff. Bei Benutzung eines rotglühenden Drahtes bildete sich bei Methylalkohol noch Trioxymethylen, Benzol lieferte Diphenyl-Ammoniak, Diphenylamin und Carbazol, Nitrobenzol Stickoxyd. In einer zweiten Mitteilung[169]) bespricht er die Resultate am Chloroform und Tetrachlorkohlenstoffe, ersteres ergiebt grosse Mengen Salzsäuregas, Perchloräthylen, Perchloräthan, Perchlorbenzol neben schwacher Verkohlung, und Bildung kleiner Mengen von Kohlenoxyd. Tetrachlorkohlenstoff spaltet viel Chlor ab und bildet Perchloräthylen, sowie Perchlorbenzol neben geringen Mengen von Perchloräthan.

Auf dem Gebiete der Zuckerindustrie ist das Verfahren von H. Palm (D. R. P. 115 630) zur Reinigung von Zuckersäften zu erwähnen. Dasselbe benutzt als Kathoden Quecksilber oder leicht schmelzbare Legierungen, durch welche Alkalimetalle aufgenommen werden sollen. Dadurch werden verunreinigende Stoffe ausgeschieden, die sonst in Alkali gelöst blieben. Als Anoden dienen eiserne Stäbe oder Blechstreifen. Ueber die Anwendung der Elektrolyse in der Zuckerindustrie fällt S. Duffner[170]) ein sehr absprechendes Urteil.

Litteratur.

Von im Jahre 1901 erschienenen Werken sind zu erwähnen: Handbuch der Elektrizität. Dr. C. Heinke. — Elektrische Bleicherei. Dr. P. Schoop. — Die Akkumulatoren. 3. Aufl. Dr. K. Elbs. — Die Akkumulatoren zur Aufspeicherung des elektrischen Stromes, deren Anfertigung, Verwendung und Betrieb. Joh. Zacharias. — Die Theorie des Bleiakkumulators. Dr. F. Dolezalek. — Handbuch der Galvanoplastik. Konr. Taucher. — La Théorie des ions et l'électrolyse. A. Hollard. — Jahrbuch der Elektrochemie. Dr. W. Nernst und Dr. W. Borchers. — Ueber die Ausbildung des Elektrochemikers. Dr. R. Lorenz. — Elektrochemisches Praktikum. Dr. R. Lorenz. — Versuche über eine elektrochemische Mikroskopie und ihre Anwendung auf Pflanzenphysiologie. R. Kohn. — Die Metallfärbung und deren Ausführung, mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Metallfärbung. 2. Aufl. Georg Buchner. — Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker. Dr. A. Neuburger. — Taschenbuch für den Acetylentechniker. Dr. A. Ludwig. — Der elektrische Ofen, Nachträge. H. Moissan, deutsch v. Dr. Th. Zettel. — Die Ent-

[164]) Chem. Ztg. Repert. 25. 190.
[165]) Zts. f. E. VII. 648.
[166]) Compt. rend. 132. 259.
[167]) Ber. d. d. chem. Ges. 34. 900.
[168]) Ber. d. d. chem. Ges. 24. 915.
[169]) Zts. f. E. VII. 903.
[170]) Centr.-Bl. f. d. Zuckerindustrie 9,947.

ladung der Elektrizität durch Gase. J. F. Thomson. — Theoretische Chemie. 3. Aufl. Dr. W. Nernst. — Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. Dr. A. Classen. — Ueber die Chemie der extremen Temperaturen. Dr. G. Bredig. — Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. 3. Aufl. Dr. W. Ostwald.

REFERATE.

Elektrischer Strassenbahnbetrieb und Elektrolyse. (Electr. Review No. 1232 S. 2.)

Es ist gewiss noch in lebhafter Erinnerung der Fachgenossen, wie gegen die Mitte der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts, als man in Deutschland anfing, den elektrischen Betrieb bei Strassenbahnen allgemeiner einzuführen, die mannigfachsten Schilderungen über angebliche Zerstörungen, welche der elektrische Strom in amerikanischen Städten an Gas- und Wasserrohren bewirkt haben sollte, verbreitet wurden.

Gegenwärtig spielt sich der gleiche Kampf in England ab, wo man endlich dazu übergeht, die Strassenbahnen elektrisch zu betreiben. Die englische Fachzeitschrift »The Electrical Review« weist darauf hin, dass die Streitfrage durch die im letzten Jahrzehnt mit dem elektrischen Betriebe gemachten günstigen Erfahrungen eigentlich längst erledigt und es daher nicht mehr angängig ist, wie es wiederum geschieht, den Theoretiker gegen den Praktiker auszuspielen.

Die Annahme, die Erde verhalte sich wie ein Elektrolyt, und, wenn eine gewisse Strommenge durch sie von der Schiene zu einem Rohr übergehen, werde davon eine ganz bestimmte Metallmenge zerfressen, ist auch bereits längst als unrichtig nachgewiesen. Thatsächlich ist die Erde nicht ein Elektrolyt im gewöhnlichen Sinne, sondern sie wirkt wie ein guter Leiter und leitet ohne irgendwie in Betracht kommende Elektrolyse. Ebenso steht es mit der Behauptung, dass die Rückleitung des Stromes hauptsächlich durch die Gas- und Wasserrohre erfolge; dies ist weder vom wissenschaftlichen Standpunkte noch aus der praktischen Erfahrung begründet.

Weiter wurde in England angegeben, dass der durchschnittliche Stromverbrauch eines elektrischen Wagens 40 Ampère betrage, also dreibis viermal so hoch sei, als er thatsächlich ist, und die Berechnungen der angeblichen Rohrzerstörung wurden kühn auf diesen Durchschnittsbetrag basiert, obgleich bei einer Verhandlung vor der Behörde der von den englischen Gasgesellschaften vorgeschlagene wissenschaftliche Sachverständige zugeben musste, dass dieser Wert aufs Geratewohl angenommen sei und dass er den wirklichen Wert gar nicht kenne!

Unter diesen Umständen haben natürlich die Strassenbahngesellschaften auch in England leichtes Spiel mit ihren Gegnern. Die Behörden haben bereits wiederholt entschieden, dass, wenn die bestehenden Vorschriften des Board of Trade bei der Einrichtung der elektrischen Anlagen eingehalten werden, keine Befürchtung für eine Beschädigung der Rohre durch Elektrolyse bestehen kann, und haben die Einwendungen und Ansprüche der Gas- und Wassergesellschaften glatt abgewiesen. R.

Quecksilber-Dampflampe von Hewitt. (Electrical Review No. 1226, S. 906.)

Auf der diesjährigen Zusammenkunft des »American Institute of Electrical Engineers« wurde von P. C. Hewitt eine neue elektrische Quecksilberdampflampe vorgeführt. Sie besteht in ihrer einfachsten Form aus einem geraden Zylinder mit einer birnenförmigen Erweiterung am unteren Ende, die mit Quecksilber gefüllt ist, und einer eisernen Anode am anderen Ende. Vor dem Zuschmelzen wird die Rohre evakuiert. Eine 1,38 m lange Rohre mit einem inneren Durchmesser von 25 mm gab bei 74 Volt und 3 Ampère ein Licht von 700 Kerzen, verbraucht also 0,32 Watt pro Kerze.

Das Ziel, welches Hewitt erreichen will, ist die Herstellung von Licht durch die Umwandlung elektrischer Energie mit möglichst geringem Verbrauch von Energie für die gleichzeitig entstehende Wärme.

Hewitt hat festgestellt, dass es für jeden Dampf bezw. Gas eine bestimmte Dichtigkeit giebt, bei welcher sein elektrischer Widerstand ein Minimum, also seine Leistungsfähigkeit ein Maximum ist. Das Verhalten des Quecksilberdampfes ist ausserordentlich ähnlich dem eines gewöhnlichen metallischen Leiters. Hewitt hat für seine Konstruktion in England im Jahre 1900 ein Patent unter No. 11562 erhalten.

Allerdings wird die Hewittsche Lampe in der gegenwärtigen Einrichtung schwerlich kommerzielle Bedeutung gewinnen können, weil die Farbe ihres Quecksilberlichts, in dem bekanntlich die roten Spektrallinien fehlen, sich vorläufig für praktische Zwecke unbrauchbar macht. Man wird also entweder einen anderen brauchbaren Dampf ausfindig machen oder versuchen müssen, dem Quecksilber einen Zusatz zu geben, der die roten Strahlen liefert, ohne eine schädliche Einwirkung auf die Röhre oder eine chemische Einwirkung auf den Quecksilberdampf zu haben.

In diesem Zusammenhange wird auf das englische Patent No. 14121 vom Jahre 1900 hingewiesen, welches Glühlampen betrifft, in denen das Licht mit Hülfe eines Quecksilber-

bogens erzeugt wird, wobei verschiedene Substanzen dem Quecksilberdampf beigemischt sind, um dem Licht die gewünschten Farben zu geben. Eine Methode soll darin bestehen, die modifizierenden Dämpfe in einem chemisch unwirksamen, am besten im Ionenzustande hinzuzufügen. Hierzu soll sich Jod und seine Verbindungen gut eignen. —Z.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler. — Robert Ritter von Berks in Wien und Julius Renger in Bélabánya, Ungarn. — D. R. P. 118996.

Die Bleiplatten werden wiederholt unter jedesmaliger Aenderung ihrer Lage zwischen Walzen hindurchgeführt, die mit messerartig wirkenden Schraubenwinden versehen sind, und dadurch mit einer grossen Anzahl feiner, dicht an einander gereihter und gleichmässig verteilter Spitzen und mit einem diese letzteren in Gruppen scheidenden Netz von tieferen Einschnitten versehen.

Elektrischer Schmelzofen mit mehreren von einander getrennten Reaktionsherden. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co. in Nürnberg. — D. R. P. 119464.



Fig. 150.

Zwischen die den elektrischen Strom zu- und abführenden Endelektroden m und p sind in Richtung der Stromlinien Kohlenstücke o, n eingeschaltet. Ferner können zwei über einander liegende Reihen solcher Kohlenstücke in dem Ofenraum vorgesehen werden, von denen die Kohlenstücke r, s, t der unteren Reihe unterhalb der Zwischenräume der Kohlenstücke der oberen Reihe liegen. Die Kohlenstücke der oberen Reihe ruhen auf Isolierstücken c, d. Die Beschickung füllt den Zwischenraum zwischen den Elektroden und bedeckt gleichzeitig diese.

Elektrischer Schmelzofen mit mehreren von einander getrennten Reaktionsherden. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co. in Nürnberg. — D. R. P. 119465. (Zusatz zum Patente 119464.)

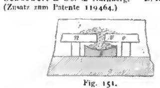


Fig. 151.

Zwischen die Endelektroden sind wie bei dem Ofen des Hauptpatents in Richtung der Stromlinien Kohlenstücke n, o eingeschaltet, und unterhalb dieser befinden sich weitere Kohlenstücke s, die zum Unterschied von denen des Hauptpatents ausgehöhlt sind, so dass Wannen entstehen, in die das schmelzende Gut gelangt. Die Form der Wannen wird so gewählt, dass das geschmolzene Gut nicht über deren Rand fliessen kann. Bei dieser Anordnung kommt das feuerflüssige Schmelzgut nicht mit den Ofenwandungen in Berührung.

Elektrischer Schmelzofen mit Widerstandserhitzung. — Firma Gustav Brandt in Leipzig. — D. R. P. 119487.

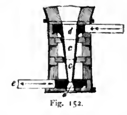


Fig. 152.

Die aus Kohle bestehende Wandung des trichterförmigen Schmelzherdes c bildet den Heizwiderstand. Um die Erhitzung nach unten zu steigern, ist die Wandung des Herdes unten so dick wie oben gemacht. Nur da, wo die Teilstücke des Herdes c zusammenstossen, sind der Haltbarkeit wegen dickere Flantsche angebracht. Der elektrische Strom tritt durch den Polring d in die Wandung des Herdes ein und verlässt sie durch den Polring e. Letzterer weist, um den Abfluss des Schmelzgutes zu erleichtern, eine sich nach unten hin trichterförmig erweiternde Oeffnung auf.

Elektrischer Ofen. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co. in Nürnberg. — D. R. P. 119541.

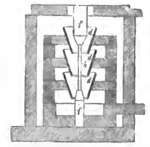


Fig. 153.

Zwischen die den Strom zu- und ableitenden Elektroden *f* sind trichterförmige Elektroden *d* eingeschaltet, die sowohl von jenen, wie von einander isoliert sind. Der verbrennbare Widerstand *h* dient zur Einleitung der Reaktion, indem er die um ihn liegende Beschickung zum Schmelzen bringt. Das nach unten sinkende Gut stellt sodann die leitende Verbindung zwischen den Endelektroden *f* und den trichterförmigen Elektroden *d* her. Es entstehen so mehrere hinter einander geschaltete und in einander übergehende Herde, in welchen die Reaktion des Schmelzgutes allmählich erfolgt.

Verfahren zur Darstellung von Soda und Pottasche mit Hülfe des elektrischen Stromes.

— Gustav Schollmeyer in Dessau. — D. R. P. 121931.

Das Verfahren ist auf die Angabe gegründet, dass mit Salpeter behandelte Kohle die Eigenschaft hat, von ätzenden oder kohlensauren Alkalien gelöst zu werden (vgl. L. Wenghöffer, Lehrbuch der anorgan. reinen und techn. Chemie, I. Abt., S. 176).

Behandelt man derartig präparierte Kohle mit Aetznatron- oder Aetzkalilauge, und unterwirft man die erhaltene, braun gefärbte Lauge in der positiven Zelle der Elektrolyse, so wird jene Kohle zu Kohlensäure oxydiert und damit die Bildung von Alkalikarbonat bewirkt. Das gleiche Resultat erzielt man durch Verwendung von Kohlenelektroden, welche durch Behandlung mit Salpetersäure lösungsfähig geworden sind.

Der durch dieses Verfahren gegenüber den bekannten Verfahren der elektrolytischen Alkalikarbonat-Darstellung erzielte Vorteil soll darin bestehen, dass die besondere Kohlensäurestation gänzlich fortfällt.

Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Aetzkali und Chlor aus Chloralkalilösungen.

— Henri Albert Cohu in Paris und Edmund Geisenberger in Chêne-Bourg, Schweiz. — D. R. P. 121932.

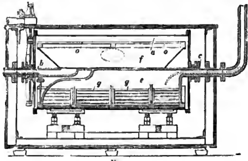


Fig. 154.

Die Elektrolyse wird unter einer derartig starken Abkühlung der Alkalichloridlösung, welche mit einer leichten und indifferenten Substanz wie Naphtha bedeckt sein kann, ausgeführt, dass das entstandene Aetzalkali sofort in fester Form ausgeschieden wird. Das feste Aetzalkali wird zum Zwecke, eine Vermischung des Aetzalkalis mit der Alkalichloridlösung und dem entwickelten Chlor zu verhindern, von der Lösung getrennt. Der zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Apparat besteht aus einem in einem Kühlraum um zwei hohle Zapfen drehbaren, mit einem Kratzmesser *o* o. dgl. versehenen und als Kathode dienenden Cylinder *a*, in welchem zwei Gefässe *e f* angeordnet sind. Das eine, zur Aufnahme der Anode *g* dienende Gefäss *e* steht mit dem einen hohlen Zapfen *c* und das andere zur Aufnahme des Aetzalkalis dienende Gefäss *f* mit dem andren hohlen Zapfen *b* in Verbindung.

Galvanisches Element mit einer Kolenelektrode und einer diese cylinderförmig umgebenden Zinkelektrode.

— Emil Rosendorff in Berlin und M. Loewner in Schöneberg. — D. R. P. 121933.

Der massive Schaft der Kohlenelektrode *c* ist, soweit er in den Elektrolyten hineinragt, gespalten. Durch den Spalt tritt das überstehende Ende der cylindrisch gebogenen Zinkelektrode *b* hindurch und wird durch Isolierstüke *d* in jenem festgehalten. Durch die Anordnung erhält nicht nur die Zink-, sondern auch

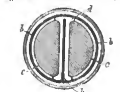


Fig. 155.

die Kohlenelektrode eine erhebliche Vergrösserung ihrer wirksamen Oberfläche.

Verfahren zur Herstellung von Batteriegefässen aus Pappe.

— V. Ludvigsen in Kopenhagen. — D. R. P. 122268.

Das aus der Pappe hergestellte Batteriegefäss wird zunächst an der Aussenseite mit einem Asphaltanstrich versehen und sodann an der Innenseite mit Paraffin getränkt. Hierdurch wird erreicht, dass der Asphaltanstrich besser haftet. Die Innenseite kann nach dem Tränken mit Paraffin noch mit Ozokerit überzogen werden.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Wilhelmj, Dr. A. Das Deutsche Jahrhundert in Einzelschriften. XI. Geschichte der Chemie im XIX. Jahrhundert. Berlin 1901. Verlag von F. Schneider & Co. H. Klinsmann.

Der Stoff des vorliegenden Werkes enthält nicht eine chronologische Darstellung der Entwicklung der gesamten Chemie, sondern es ist jeder einzelne Zweig derselben für sich behandelt, und jeder einzelne bildet ein für sich abgeschlossenes Kapitel. Während der Verfasser in manchen dieser Kapitel wirklich wertvolles Material bietet, ist er in anderen Kapiteln aber nicht so glücklich in der Darstellung gewesen. So z. B. ist das wichtige Prinzip von der Erhaltung der Kraft auf sehr geringem Raum zusammengestellt, und ein Satz, wie »der erste (Robert Meyer), hat die philosophisch universelle Bedeutung des Gesetzes am deutlichsten herausgefühlt«, hätte über die Bedeutung Robert Meyers, der in mehreren Abhandlungen und Schriften auch eingehende Begründungen gab, nicht geschrieben werden dürfen. Sehen wir von derartigen Ungenauigkeiten ab, so kann das Buch für denjenigen Laien, der sich einen allgemeinen Ueberblick über die Entwicklung der Chemie im 19. Jahrhundert verschaffen will, immerhin als ein guter Führer gelten.

Ferraris, Galileo. Wissenschaftliche Grundlagen der Elektrotechnik, nach den Vorlesungen über Elektrotechnik, gehalten in dem R. Museo Industriale in Turin. Deutsch herausgegeben von Dr. Leo Finzi. Mit 161 Figuren im Text. Preis gebunden 12 M. Leipzig, Druck und Verlag von B. G. Teubner. 1901.

Unter den Physikern, die speziell auf dem Gebiete der Elektrizitätslehre, sowie der Elektrotechnik Hervorragendes geleistet haben, ragt der vor wenigen Jahren viel zu früh dahingeschiedene Verfasser vorliegenden Werkes in erster Linie hervor. Allen unseren Lesern sind seine grundlegenden Arbeiten aus dem Gebiete der Wechselströme wohl hinreichend bekannt, sowie das von ihm begründete magnetische Drehfeld, das für die ganze moderne Entwicklung der Drehstromsysteme grundlegend geworden ist. Wenn der Uebersetzer die von dem Verstorbenen gehaltenen Vorlesungen über Elektrotechnik in vorliegendem Werke deutsch herausgegeben hat, so müssen wir ihm dafür in höchstem Masse dankbar sein. Ist doch auf diese Weise dem deutschen Physiker und Elektrotechniker Gelegenheit gegeben, sich mit den epochemachenden Arbeiten Ferraris nicht nur vertraut zu machen, sondern auch sich auf einer Grundlage in dieses Gebiet einzuarbeiten, die der Verstorbene selbst geschaffen hat. Es sei noch erwähnt, dass die deutsche Bearbeitung dieser Vorlesung eine mustergiltige ist, und dass sich das Werk durch eine vorzügliche Ausstattung auszeichnet.

Blaschke, Paul. Wörterbuch der Elektrotechnik in drei Sprachen. Mit einem Vorwort von Dr. Niethammer, Chefelektriker in Berlin. I. Teil Deutsch, Französisch, Englisch. Preis 5 M. Leipzig, Verlag von S. Hirzel. 1901.

Das Gebiet der Technik ist ein so grosses und umfangreiches geworden, dass die gewöhnlichen technischen Lexika für Spezialgebiete, wie die Elektrotechnik eines ist, nicht mehr erschöpfend genug gestaltet werden können. Jeder, der sich viel mit der fremdländischen elektrotechnischen Litteratur beschäftigt, wird diesen Mangel bereits empfunden haben und daher das Erscheinen des vorliegenden Spezial-Lexikons, von dem zunächst der erste Teil vorliegt, mit Freuden begrüssen, Durch eine Anzahl von Stichproben haben wir uns von der Brauchbarkeit des Werkes überzeugt und behalten uns vor, nach dem Erscheinen der beiden anderen Teile eingehender auf dasselbe zurückzukommen.

Thompson, Silvanus P., Direktor und Professor der Physik an der technischen Hochschule der Stadt und Gilden von London. **Mehrphasige elektrische Ströme und Wechselstrom-Motoren.** 2. Auflage übersetzt von K. Strecker und F. Vesper. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen und 15 Tafeln. Heft 1. Halle a. S., Verlag von Wilhelm Knapp. 1902.

Das Werk erscheint in ca. 10 Heften à 2 M. Indem wir den Lesern hiermit Kenntnis von dem Erscheinen dieses Werkes geben, behalten wir uns vor, nach dem vollständigen Erscheinen eingehender auf dasselbe zurückzukommen.

Lecher, Prof. Dr. Ernst. Ueber die Entdeckung der elektrischen Wellen durch H. Hertz und die weitere Entwicklung dieses Gebietes. Vortrag, gehalten in der Hauptsitzung der Hamburger Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte am 23. September 1901. Preis 1,20 M. Leipzig, Verlag von Johann Ambrosius Barth. 1901.

Nachdem die elektrischen Wellen uns durch die grundlegenden Arbeiten von Heinrich Hertz weiter erschlossen worden sind, und nachdem sie durch Markoni und andere einen so bedeutungsvollen Ausbau erfahren haben, wird dieser Vortrag, welcher seinerzeit tiefstes Interesse erregt hat, in der Buchausgabe nicht verfehlen, auch weiteren Kreisen einen Begriff von der Wichtigkeit der elektrischen Wellen für die moderne Technik zu geben.

Graetz, Dr. L., Professor an der Universität München. **Die Elektrizität und ihre Anwendungen.** Mit 522 Abbildungen. 9., vielfach vermehrte Auflage (Doppelauflage). Preis 7 M. Stuttgart. Verlag von J. Engelhorn. 1902.

Das vorliegende Werk ist in den weitesten Kreisen schon durch seine früheren Auflagen auf das vorteilhafteste bekannt geworden, und wir haben auf seine vielen Vorzüge bereits bei Besprechung früherer Auflagen in dieser Zeitschrift (II. 167, IV. 164, VI. 20, VI. 247) hingewiesen. Dass unsere Ansicht über dasselbe die richtige gewesen ist, beweist der ungeheure Beifall, den dasselbe gefunden hat, und die rasche Aufeinanderfolge der Auflagen selbst, sowie endlich der Umstand, dass der »Graetz«, wie er heutzutage kurzweg genannt wird, sich als Lese-, Studier- und Nachschlagebuch bereits überall Eingang verschafft hat. Es hiesse Eulen nach Athen tragen, wollte man über dieses ausgezeichnete und vorzüglich eingeführte Werk noch weitere Worte verlieren. Es sei deshalb nur auf das Erscheinen der neuen Auflage hiermit hingewiesen.

Thompson, Silvanus P., Direktor und Professor der Physik an der technischen Hochschule der Stadt und Gilden von London. **Die dynamoelektrischen Maschinen.** Ein Handbuch für Studierende der Elektrotechnik. 6. Auflage nach C. Grawinkel's Uebersetzung, neu bearbeitet von K. Strecker und F. Vesper. 2. Teil mit 270 in den Text gedruckten Abbildungen und 10 grossen Figurentafeln. Halle a. S. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. 1901. Preis 12 M.

Das rühmlichst bekannte Werk hat hier Bearbeiter gefunden, die jedem Elektrotechniker hinreichend bekannt sind, so dass sich bei dem Namen des Autors und bei denjenigen der Uebersetzer und Mitarbeiter jede weitere Empfehlung erübrigt.

Ostwald, Prof. Dr. W. Gedenkrede auf Robert Bunsen. Vortrag, gehalten auf der VIII. Hauptversammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft zu Freiburg i. B. am 18. April 1901. Sonderabdruck aus Zeitschrift für Elektrochemie. Halle a. S. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. 1901.

Die Deutsche elektrochemische Gesellschaft ist — aus Gründen, auf die hier nicht näher eingegangen sein möge — auf ihrer letzten Hauptversammlung der Frage näher getreten, sich Deutsche Bunsen-Gesellschaft zu nennen, obschon zwischen Bunsen und ihr einerseits und der exakten wissenschaftlichen Forschungsmethode Bunsens, sowie den Forschungsmethoden einiger ihrer leitenden Mitglieder andererseits ein Zusammenhang absolut nicht auffindbar ist — es müsste denn sein, dass Bunsen in seiner bekannten Liebenswürdigkeit nichts dagegen hatte, dass ihn die Gesellschaft zu ihrem Ehrenmitgliede ernannte. Um nun den Titel »Deutsche Bunsen-Gesellschaft« irgendwie zu rechtfertigen, hat der Verfasser vorliegendar Broschüre auf dieser letzten Hauptversammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft eine Rede zu halten für notwendig befunden, die nunmehr gedruckt vor unseren Augen liegt. Anfang und Ende sind schwulstig gehalten, und die Mitte wird der Bedeutung Bunsens auf Grund von Thatsachen nicht hinreichend erschöpfend gerecht.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 48a. P. 11616. Vorrichtung zum Galvanisieren kleiner Gegenstände. Ernst Paal, Aachen, Neupforte 23.

Kl. 21f. S. 14805. Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht. Eberhard Sander, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 12i. S. 14972. In die Sockel der gewöhnlichen Glühlampen einsetzbarer Apparat zur Erzeugung von Ozon. William Arreins Swan und John Parker Morris, London.

Kl. 48a. D. 11394. Verfahren zum galvanischen Metallisieren von Geweben, Leder u. dergl. in ihrer ganzen Dicke. Konstantin Danilevsky, Stephan Tourchaninoff, Alexander Danilevsky und Vsevolo de Timnolf, Petersburg.

Kl. 21h. Z. 3039. Verfahren zur Herstellung von durch Einleiten von Sauerstoff oder Wasserstoff beständig regenerierbaren Elektroden. Otto Zöpke, Berlin, Potsdamerstr. 42.

Kl. 21f. H. 24267. Verfahren zur Verbindung von Elektrolytglühkörpern mit den metallenen Zuleitungsdrähten. Marshall Wilfred Hanks, Pittsburgh.

Kl. 30f. M. 19986. Vorrichtung zur elektrotherapeutischen Behandlung. Eugen Konrad Müller, Zürich.

Kl. 40a. F. 13612. Verfahren zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen. Hans Albert Frasch, Hamilton, Canada.

Kl. 40a. J. 6030. Verfahren zur Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation; Zus. z. Anm. J. 6029. The International Metal Extraction Company, Denver.

Kl. 21d. T. 7264. Verfahren zur Herstellung von Lamellenkernen für elektrische Maschinen. Aron Nicolaus Thorin, Stockholm.

Kl. 21f. W. 17469. Vorrichtung zum Anheizen von Glühlampen mit Leitern zweiter Klasse durch einen elektrischen Heizkörper. Alexander Jay Wurts, Henry Noel Potter und Marshall Wilfred Hanks, Pittsburg.

Kl. 40a. G. 15318. Verfahren zur elektrolytischen Wiedergewinnung von Zinn aus Weissblechabfällen und dergl. Charles Lyon Gelstharpe und Frederik Gelstharpe, Manchester.

Kl. 12l. C. 9590. Vorrichtung zum Auswaschen von elektrolytisch gewonnenem Alkaliamalgam. Poul la Cour, Askov, b. Vajen, Jütland.

Kl. 21h. B. 28268. Gasbatterie mit feuerflüssigem Elektrolyten. Oskar Britzke, St. Petersburg.

Kl. 21g. S. 15447. Verfahren und Vorrichtung zum Betriebe von Röntgenröhren mit Wechselstrom. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21h. F. 13771. Korkverschluss für galvanische Elemente. Erich Friese, Berlin, Neanderstr. 23.

Kl. 12l. A. 8004. Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen mittels freifallender Quecksilberkathode. Otto Arlt, Görlitz, Salomonstr. 13.

Erteilungen.

Kl. 40a. 128486. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Kupfer aus unreinen Sulfatlösungen von Kupfererzen. Konstantin Jean Tissozza, Paris.

Kl. 40a. 128536. Vorrichtung zum elektrolytischen Entzinnen von Metallabfällen und dergl. mit Vorwärtsbewegung des zu behandelnden Abfallmetalles durch das elektrolytische Bad. Joseph Matthews, Kings Heath und William Davies, Selly Park.

Kl. 40a. 128537. Kathodenträger für elektrolytische Zwecke. Joseph Matthews, Kings Heat und William Davies, Selly Park.

Kl. 21f. 128676. Verfahren zur Herstellung von Magnesiaröhrchen mit einem Kohlenüberzug für elektrische Glühlampen. F. de Mare, Brüssel.

Kl. 21g. 128740. Elektrolytischer Stromunterbrecher mit selbstthätiger Regulierung der Länge der in den Elektrolyten eintauchenden Anodenspitze. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 21h. 128856. Thermosäule mit Kühlrohrleitung. L. S. Langville, New York.

Kl. 21h. 128974. Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler. Titus von Michalowski, Krakau.

Kl. 21f. 128925. Glühkörper für elektrische Glühlampen. Dr. Alexander Just und Robert Falk, Wien.

Kl. 21g. 129023. Elektrolytischer Stromunterbrecher mit selbstthätiger Einstellung der Anode. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 12i. 129226. Verfahren und Apparat zur Darstellung von Carbid. Jules d'Orlowsky und Douschan de Vulitch, Paris.

Kl. 21f. 129113. Glühkörper. Carl Paulitchky, Wien.

Kl. 21h. 129282. Elektrischer Ofen mit beweglichen und hinter einander geschalteten Elektroden. Charles Albert Keller, St. Quen, Frankr.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21h. 167249. Plattenförmige, mit Metallstreifen belegte Kohlen-Elektrode für galvanische Elemente. Wilhelm Erny, Halle a. S., Blücherstr. 10.

Kl. 21f. 167025. Aus Sparreflektor und Elektromagnet bestehende Einrichtung zum Beruhigen und Formen des Lichtbogens an Bogenlampen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Dr. Alb. Lessing, Nürnberg,

Fabrik galvanischer Kohlen,

empfiehlt als Spezialität:

Kohlen-Elektroden in allen Grössen für elektrochemische Werke.

Beleuchtungskohlen, Trockenelemente.

Für unsere Abonnenten!

Einbanddecken

für die

Elektrochemische Zeitschrift

(für jeden Jahrgang passend).

In schwarz Calleo mit Silber.

Preis 1 Mark.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung u. die Exped. dies. Zeitschrift.

Ein tüchtiger

Uhrmacher,

27 Jahre alt, sucht Stellung in der elektrischen Branche.

Offerten unter H. B. 185 an die Exped. der Elektrochemischen Zeitschrift, Berlin W. 35.



Bestes galv. Element z. elektrochem. Analyse

und sonstige elektrot. Arbeiten.

Ausf. Broschüre gratis.

Umbreit & Matthes,

Leipzig-Plagwitz 11b.



GLÜHLAMPEN-FABRIK

GEBRÜDER PINTSCH

BERLIN SO., Skalitzer Strasse 27

empfiehlt sich

zur Lieferung electrischer Glühlampen jeder Art in vorzügl. Qualität für alle vorkommenden Lichtstärken, Volt-Spannungen und Fassungssysteme.

Bei Einholung von Preisen und Abbildungen bitten wir um Quantitätsangabe.

Begründet 1880

13 höchste Auszeichnungen



Telephon-Fabrik, Act.-Ges.

vormals J. Berliner.

HANNOVER.

Berlin SW. 68. Wien XIV. 3. Budapest.

Specialfabrik

für

Telephon-Apparate aller Art.

Preislisten kostenlos.

